Zur Kenntnis der Naphthensäuren des rumänischen Erdöls.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde

eines

Doktors der technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Dumitru Frangopol
aus **Constantza** (Rumänien).

Referent: Prof. Dr. G Schultz.
Korreferent: Prof. Dr. W. Muthmann.

Die mündliche Prüfung fand am 14. November 1910 statt.

MÜNCHEN 1910.
Kgl. Hofbuchdruckerei Kastner & Callwey.

Zur Kenntnis der Naphthensäuren des rumänischen Erdöls.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde

eines

Doktors der technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Dumitru Frangopol
aus **Constantza** (Rumänien).

Referent: Prof. Dr. G Schultz.
Korreferent: Prof. Dr. W. Muthmann.

Die mündliche Prüfung fand am 14. November 1910 statt.

MÜNCHEN 1910.
Kgl. Hofbuchdruckerei Kastner & Callwey.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555418_0034

Vorliegende Arbeit wurde im chemisch-technischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. Schultz, für die erteilten Ratschläge meinen wärmsten Dank auszusprechen

Ebenso wird das grosse Interesse, welches Herr Assistent Dr. ing. H. Vestner meiner Arbeit schenkte, mir stets in dankbarer Erinnerung bleiben.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

1. Einleitung 9
2. Ausgangsmaterial 20

Experimenteller Teil.

I.

Untersuchung der Säuren „E“ 22
Bromaddition, Baeyersches Reagens, Jodzahl 23
Reinigung der Naphthensäuren 24
Die Ueberführung in Methylester mittels konzentrierter Schwefelsäure 25
Esterifizierung mit Zuhilfenahme der gasförmigen Salzsäure . 26
Trennung der verschiedenen Esterfraktionen 27
Weitergehende Trennung der bisherigen Fraktion 30
Verseifung der Esterfraktionen 33
Untersuchung auf optische Aktivität 37
Verhalten der Säuren beim Destillieren 37
Nachweis der gesättigten Natur der Naphthensäuren 40

II.

Untersuchung der Naphthensäuren „B“ 41
Verarbeitung der ersten Fraktion (bis 155° C bei 11 mm) . . 44
Verarbeitung der zweiten Fraktion (155—185° C bei 11 mm). . 48
Nachweis des Hexanaphthencarbonsäuremethylesters ($C_6H_{11}COOCH_3$) 50
Nachweis von Heptanaphthencarbonsäure 52
Das Chlorid der Heptanaphthencarbonsäure 55
Untersuchung der Fraktion 210—215° C 57
Darstellung des Chlorids mit Hilfe von Tionylchlorid 59
Das Amid der Octonaphthencarbonsäure 60
Darstellung des Amins ($C_8H_{15}NH_2$) 62
Nachweis der Nononaphthencarbonsäure 63
Das Säureamid $C_9H_{17}CONH_2$ 66

Seite

Untersuchung der Fraktionen 225—230° und 230—235° C. (Methylester, Säurechlorid, Amid, Silbersalz etc.) 66
Oxydation ders. $C_{10}H_{19}COOH$ 69
Untersuchung der Fraktionen 235—240° und 240—245° C. (Methylester, Chlorid $C_{11}H_{21}COCl$, Amid $C_{11}H_{21}CONH_2$, Salze) 71
Oxydationsversuch 74
Die Oxydation mit Salpetersäure 76
Zusammenstellung der Ergebnisse der Säure „B“ 78

III.

Technische Anwendungen.

Ausgangsmaterial 80
Verwertung der Naphthensäuren für Türkischrotfärbungen . . 80
„Herstellung von Azo-Farbstoffen aus den Naphthensäuren“ . 82
Anwendung der Naphthensäuren zur Seifenfabrikation . . . 84

Einleitung.

Bekanntlich werden bei dem Raffinationsprozess der Erdöldestillate und zwar des Leuchtöls vornehmlich zwei Abfallprodukte gewonnen:

Der Säureteer und die Abfallaugen, welche heute gar keine Verwertung mehr finden, „wie dies etwa vor 100 Jahren mit Steinkohlenteer der Fall war".

Die Verwertung und namentlich die Beseitigung dieser unvermeidlichen Nebenprodukte der Leuchtölfabrikation macht solche Schwierigkeiten, dass die Raffinerien diese lästigen Produkte nicht nur kostenlos abgeben, sondern sich derselben sogar unter Aufwendung finanzieller Opfer entledigen würden, nur um sie unschädlich zu machen.

Die Abfallsäure stellt ein dunkel gefärbtes, teeriges Polymerisationsprodukt dar, das aus einem Gemisch von Sulfonen, Sulfosäuren und überschüssiger Schwefelsäure besteht.

Die Abfallaugen, die Produkte des Laugungsprozesses, besitzen in der Regel ein trübes, breiiges Aussehen. Sie bestehen aus einer Emulsion[1] von überschüssiger Aetznatronlauge, Natriumsulfat, Natronsalzen von Sulfosäuren und hauptsächlich aus Natronsalzen der Naphthensäuren.

Nach vorliegenden Erfahrungen[2] hat man beobachtet, dass in den Abfallaugen etwa „das sechsfache Gewicht" Naphthensäuren, bezogen auf das Gewicht des angewandten Natrons enthalten ist. Bei dem jährlichen Verbrauch von „11000 tons Natronlauge würde eine Produktion von 66000 tons" Naphthensäuren entstehen, welche bei Zugrundelegung des Preises für Olein einen „Wert von 20 Millionen" Mark darstellen würde.

Ich werde in einem speziellen Teil dieser Arbeit alle technischen Anwendungen der Naphthensäuren zu zeigen versuchen. —

---

[1] Kolloid. Zeitschr. 1908, p. 270.
[2] Zeitschr. f. angew. Chemie, 1900, p. 507.

Die Naphthensäuren stellen ein Gemisch zahlreicher Homologe dar die voneinander ausserordentlich schwer zu trennen sind. „Ueber keine anderen Verbindungen aus der Reihe der Naphthene" gehen die Ansichten der einzelnen Forscher bezüglich der Zusammensetzung und Konstitution, so weit auseinander wie über die Naphthensäuren.

Die erste wissenschaftliche Arbeit über die sauren Körper des Erdöls verdanken wir Eichler[3]. Er rechnete sie der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ zu; Angaben, die sich später als „irrtümlich" herausgestellt haben.

Erst die Untersuchungen von Hell und Medinger[4] brachten eine Aufklärung über die Natur dieser Säuren und zu gleicher Zeit machten diese Forscher darauf aufmerksam, dass im „wallachischen" (rumänischen[5]) Erdöl sauerstoffhaltige Verbindungen vorhanden sind. Es ist ihnen sogar gelungen, eine Säure zu isolieren, deren Aethylester bei 236—240° C siedet.

Nicht gelungen aber ist es ihnen, die chemische Natur dieser Körper zu ergründen; für ihre Konstitution setzten sie einen Alkylpolymethylenring voraus. In einer zweiten Arbeit[6] versuchten sie, durch Oxydation mit Chromsäure bezw. Salpetersäure Produkte zu erhalten, welche zu einem Aufschluss über die Konstitution der Erdölsäuren oder Naphthensäuren führen sollten.

Bei den beiden Oxydationen wurde Essigsäure abgespalten, woraus sie auf die Abwesenheit einer Carboxylgruppe schlossen und eine „ketoalkoholische" oder „hydroxyaetherische" Bindung vermuteten.

Bald folgten andere Untersuchungen über die Naphthenreihe, von Beilstein und Kurbatoff[7] und insbesondere haben Markownikoff und Oglublin[8] durch epoche-

[3] Bull. soc. Natur. de Moscou, 46, 274.

[4] Ber., 7, p. 1216.

[5] Es sei hiebei erwähnt, dass die von obengenannten Forschern untersuchten Säuren (Naphthensäuren) nicht im rumänischen Erdöl zu suchen sind. — Sie haben das Material von der Wiener Petroleumraffinerie Wagemann bezogen, welches wahrscheinlich galizischer Herkunft war. — Es wird von Skita (vergl. Chem. Zeitg. 1909, p. 1026) ausdrücklich bestätigt, dass die von Hell und Medinger untersuchten Säuren „im galizischen Erdöl" enthalten sind. — Vergleiche ferner: Aschan (Chem. Zeitg., XXI, p. 242).

[6] Hell u. Medinger (Ber. d. d. chem. Ges., 10, p. 451).

[7] Beilstein u. Kurbatoff (ebenda, 1880, p. 1818 u. 2028).

[8] Markownikoff u. Oglublin (Journ. russ. phys.-chem. Ges., Bd. XV u. XVI; ferner Ber. d. d. chem. Ges., 1883, p. 1873).

machende Untersuchungen eine befriedigende Aufklärung und Auffassung über die Konstitution der Naphthensäuren und über Naphthene gebracht. —

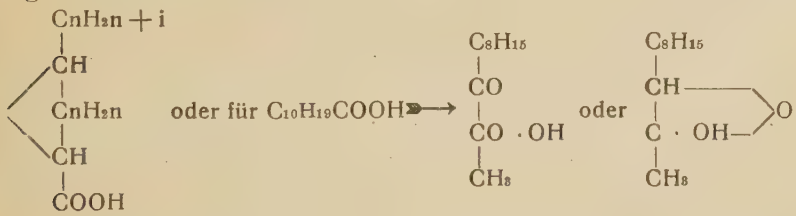
Die letzteren schieden aus dem Solaröl (D = 0,870) des Balachany Rohöls mit 5% Natronlauge die organischen Säuren ab, esterifizierten sie mit Methylalkohol und fraktionierten.

Auf Grund dieser Arbeiten kamen sie zu übereinstimmenden Resultaten und schlugen schon damals vor, für die Erdölsäuren den Namen Naphthensäuren bezw. Naphthencarbonsäuren einzuführen, betrachtet als die Carbonsäuren der Naphthene, die von denselben Autoren untersucht wurden.

Sowohl diese Beobachtungen, als auch die Arbeiten von Hell und Medinger liessen den Schluss zu, dass man es mit einer ganz neuen Klasse von Säuren von der empirischen Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ zu tun habe.

Da Salpetersäure nicht reagiert, Brom keine Additionsprodukte liefert etc., gehören diese Säuren wegen des gesättigten Charakters nicht der Oelsäurereihe an. —

Im Gegensatz zu den anderen Autoren waren Hell und Medinger der Ansicht, dass die Erdölsäuren keine Carboxylgruppe enthalten und der Säurecharakter durch eine Hydroxylgruppe bedingt sei; sie schrieben diesen Säuren folgende Formel zu:



Diese Formel musste im Laufe weiterer Forschungen und durch die fortgeschrittenen Kenntnisse der Naphthenchemie fallen.

Markownikoff und Oglublin, welche die Säuren mit Kohlenstoffgehalt C_8 und C_9 untersuchten, fanden, dass die Naphthensäuren nach der empirischen Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ zusammengesetzt und ringförmig gesättigt sind; ferner, dass Carbonsäuren der Naphthene genau wie die Fettsäuren der Paraffinkohlenwasserstoffe gestaltet sind.

Später isolierten Krämer und Böttcher[9] aus dem Oel-

[9] Krämer u. Böttcher (Ber. d. d. chem. Ges., 20, p. 595; ferner Sitz.-Ber. d. Vereins z. Befördg. d. Gewerbefl., 1885, p. 296).

heimer Rohöl die Tetradecanaphthencarbonsäure $C_{14}H_{26}COOH$ mit dem spez. Gew. $D_4^{15} = 0{,}951$ und betrachten sie als eine Carbonsäure der Naphthene und auf Grund der bestehenden Annahmen von Beilstein, Kurbatoff[10], Markownikoff etc., dass die Naphthene hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe seien, hielten sie auch die Erdölsäuren für hydrierte aromatische Carbonsäuren.

In neuester Zeit hat Aschan[11] einige der im kaukasischen Erdöl vorkommenden natürlichen Naphthensäuren näher untersucht und die Carboxylgruppe endgültig nachgewiesen Es ist ihm gelungen, nachdem er die natürliche Hepta- und Octonaphthencarbonsäure isoliert hatte, nicht nur aus ihnen den Säuren charakteristische Verbindungen (Säurechloride, Amide etc.) herzustellen, sondern auch durch die Reduktion der Naphthensäuren mit Jodwasserstoff und Phosphor die entsprechenden Kohlenwasserstoffe zu erhalten und dadurch die Anwesenheit von mindestens einer Carboxylgruppe zu beweisen:

$$C_7H_{13} \cdot COOH + 3\,H_2 = C_8H_{16} + 2\,H_2O.$$

Er verarbeitete 200 kg von rohen Petroleumsäuren, welche ihm die Firma Esthländer (in Baku) lieferte; aus 100 kg der rohen Säuren erhielt er 6 kg der niederen Fraktion, welche dann mit Methylalkohol esterifiziert und fraktioniert wurde. Er hat aus dieser Fraktion nur die Hexa-, Hepta- und Octonaphthencarbonsäure isoliert.

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich, dass die drei niedrigsten Glieder der Naphthensäuren nur einige Prozente des ganzen Säuregemisches ausmachen. Von den höheren Säuren, welche die Hauptmenge der Naphthensäuren aus den Abfallaugen darstellen und welche von technischer Bedeutung zur Darstellung von Seifen sein würden, ist wenig oder fast nichts bekannt.

Wie die verschiedenen Versuche gezeigt haben, sind die Naphthensäuren als Carbonsäuren der Naphthene aufzufassen; es ist Aschan später gelungen, auf synthetischem Wege, durch die Hydrierung der aromatischen Säuren, zu den entsprechenden Naphthensäuren zu gelangen. Es wurde eine Säure aus der Benzoesäure erhalten, die ganz abwei-

---

[10] Kurbatoff (B., 1880, p. 1818).

[11] Aschan (B., 1890, p. 867; ebenda 1891, p. 1864, 2617, 2710; ebenda 1892, p. 370, 886, 3661; Ann. 271, 231 [1892]).

chende physikalische Eigenschaften von der natürlichen Naphthencarbonsäure besass.

Fast gleichzeitig und unabhängig von Aschan erhielt auf anderem Wege Markownikoff[12] durch die Reduktion der Benzoesäure die hydrierte Benzoesäure $C_6H_{11}\cdot COOH$, wodurch die Angaben Aschans bestätigt wurden. Der wesentliche Unterschied zwischen natürlichen und synthetischen Säuren bestand lediglich in physikalischen Eigenschaften (die chemischen Eigenschaften der synthetischen Säuren sind in der Literatur nicht erwähnt).

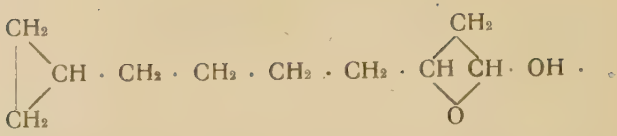
Die synthetische Säure[13] ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, während die natürliche sogar bei — 40° C flüssig bleibt. —

Dadurch wurde erwiesen, dass die Naphthensäuren mindestens die niedrigeren, nicht als hexahydrierte Benzoesäure oder deren Homologe anzusprechen sind und daraus folgt, dass die Naphthene nicht als hexahydrierte Benzole bezw. deren Homologe aufzufassen sind.

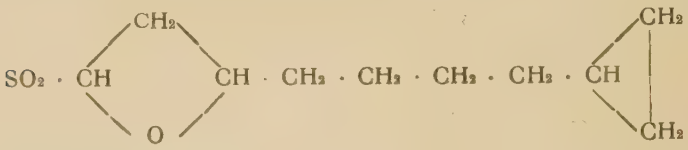
Zaloziecki[14], der sich mit den Abfallaugen und Abfallsäuren eines galizischen Erdöls beschäftigte, will nicht die Ansichten derjenigen Forscher anerkennen, welche die Naphthensäuren als Carbonsäuren der Naphthene betrachten. Die Folgerungen seiner Forschungen sind durchaus abweichend, soweit es sich um die Konstitution der höheren Naphthensäuren handelt. Er bezweifelt einige Angaben Aschans, ohne jedoch experimentell darauf einzugehen. Die von ihm bearbeiteten rohen Säuren wurden aus der Raffinerie Wismowski in Kolomea bezogen, und nachdem sie einer sorgfältigen Reinigung nach Hell und Medinger unterworfen waren, wurden sie schliesslich mit Aethylalkohol esterifiziert, destilliert, verseift usw. Er isolierte Erdölsäuren, die zur empirischen Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ führten und welche von ihm als eine Art von Lactoalkoholen aufgefasst wurden, in denen die Hydroxylgruppe mittels Jods und Phosphors durch die Bildung des Jodids konstatiert wurde. Es käme z. B. der Säure $C_9H_{17}\cdot COOH$ folgende Struktur zu:

---

[12] Markownikoff (B., 1892, p. 370).
[13] Chem. Ztg., XXI, p. 242 u. 287.
[14] Zaloziecki (B., 1891, p. 1808; Chem.-Ztg. 1892, p. 905; ferner Dingl. polyt. Journ., 290, p. 258—261).
[15] Chem.-Ztg. 1892, p. 905.



wonach sich auch das charakteristische Auflösungsvermögen (allgemeine Eigenschaft der Naphthensäuren) dieser Säure in konzentrierter Schwefelsäure erklären liesse, indem sich eine der Aetherschwefelsäure ähnliche Verbindung bildet:



1898 bringt Bruhn[16] eine neue, von den üblichen Theorien abweichende Auffassung über die Konstitution der im Erdöl enthaltenen Naphthensäuren, die nach vorherigen Untersuchungen einem Ringsystem angehören.

Doch gründen seine Ansichten nicht auf chemischen Untersuchungen, sondern nur auf „genetischer Deduktion". Die von ihm begründete Auffassung beruht auf der Annahme eines Fünfringes für die Naphthene (wie der Sechsring z. B. in der aromatischen Reihe), ohne den Fünfring als ausschliesslichen Habitus dieser Verbindungen anzuerkennen. Nach der Engler-Höfferschen Theorie, welche bekanntlich als Muttersubstanz jener Riesenmassen von Erdöl die Fette von Fischen, Molusken u. a. Tieren geologischer Epochen betrachtet, unter der Voraussetzung, dass eine Spaltung der Fette in Glycerin und Oelsäure etc. bei höherer Temperatur und bei starkem Druck eventuell durch Einwirkung chemischer Faktoren[17] vor sich ging, ist die Entstehung der Naphthensäuren und der Naphthene ebenso zu erklären, wenn man die Oelsäure für ihre Entstehung voraussetzt. — Diese Annahme erscheint um so eher glaublich, als die unlängst auf synthetischem Wege erhaltenen Naphthene, Olefine, diese Theorie bestätigten. Die Ergebnisse dieser Versuche deuten zu Gunsten der Englerschen Theorie[18], dass die Naphthensäuren oder Naphthene durch Kondensation von kohlenstoffärmeren Oelsäuren oder Olefinen entstanden seien und bei

[16] Bruhn (Chem.-Ztg. 1898, p. 900).
[17] Routala (Dissertation, Karlsruhe 1909).
[18] B., 1909, p. 4610, 4613 u. 4630; Petroleum, 1910, Nr. 12, p. 685.

deren Genese Wärme, Druck und andere ähnliche Wirkungen beteiligt waren:

$$x\,C_nH_{2n} \text{ —— } (C_nH_{2n})_x$$

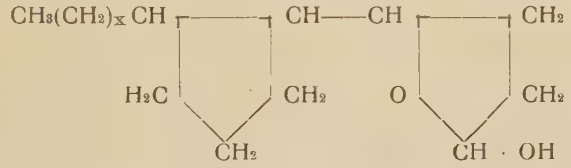
Olefine **Naphthene**

Die Bildung der Naphthensäuren dürfte sich aus den ungesättigten, aber doch zum Teil carboxylhaltigen Fetten der abgestorbenen Tiere, die unter verschiedenen Einwirkungen Kohlensäure abgaben, vollzogen haben. Dort aber, wo die Carboxylgruppe überlebte, entstanden die Naphthensäuren, die auch als Petroleum- oder Erdölsäuren[19] bezeichnet werden.

Nach der Baeyerschen Spannungstheorie schien gleichzeitig mit der Kohlensäureabspaltung die Beständigkeit der resistenteren Cyclopentane den Cyclohexanen gegenüber vorzuwiegen, wie das auch Aschan[20] durch Oxydationsversuche nachgewiesen hat.

Anderseits entstanden nach der Kohlensäureabspaltung Kohlenwasserstoffe mit fünfgliedrigen Cyclen, Verbindungen, bei denen nicht nur die Carboxylgruppe, sondern auch die Ringschliessung überlebte.

Nach Bruhn hat ausserdem ein Sauerstoffatom die Bindung mit dem γ-Kohlenstoffatom vermittelt, so dass z. B. folgender Körper entstehen würde, der einen Penthamethylen- und einen hydrierten Furanring enthält.



Die Möglichkeit dieser Umlagerung scheint vielen Gelehrten einzuleuchten (Wischin u. a.), wenn der Fünfring nicht als ausschliesslicher Habitus der Naphthene beansprucht wird. Die Annahme dieser Theorie wurde später auch durch Experimente bestätigt[21].

Dadurch könnten gewisse Eigenschaften der Naphthensäuren aufgeklärt und die Verschiedenheit der Ansichten Zalozieckis und Aschans etwas genähert werden.

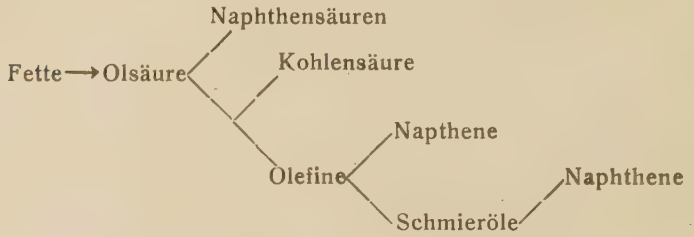
---

[19] F. Schültz (Chem.-Ztg., 32, p. 596).
[20] O. Aschan (Ann., 324, p. 19 [1902]).
[21] Senkowsky (Zeitschr. f. phys. Chemie [1898] 25, p. 434).

Forscher wie Aschan und Charitschkoff finden die Hypothese Bruhns unzutreffend. Der Erstere ist der Meinung, dass die Naphthensäuren Produkte einer sekundären Kondensation der ungesättigten carboxylhaltigen Reste seien, die entweder intramolekular oder mit sauerstofffreien Komplexen derselben Natur zu Naphthensäuren zusammentreten.

Charitschkoff[22] berichtet, dass die Formel Bruhns ziemlich willkürlich aufzufassen ist, da sie im Widerspruch mit den andern Eigenschaften der Naphthensäuren steht; ferner ist kein Grund für die heterocyclische Lage des zweiten Sauerstoffatoms vorhanden.

Allen diesen von genannten Forschern entwickelten Anschauungen über die Bildung der Naphthensäuren ist trotz abweichender Formeln gemeinsam, dass sie die Englersche Theorie stützen und dass das Erdöl teils noch die Carboxylderivate (die fossilen Fette) intakt enthält. Das vorliegende Schema kann uns ein Bild dieser Entstehung aufklären:



Skita[23], der sich mit der Naphthenchemie beschäftigt hat, sieht den Sechsring als Grundlage der niedrigeren Naphthensäure an, doch soll auch der Fünfring unstreitig eine Rolle spielen und die Eigenschaften der Naphthensäuren, dass sie keine kristallisierbaren Körper geben, zeigt gerade, dass bei diesen Verbindungen und im allgemeinen in der Naphthenchemie das Pentagon bevorzugt wird.

Diese Auseinandersetzungen bezüglich des einheitlichen Charakters[24] der Naphthene und Naphthensäuren sind zu bezweifeln; denn es ist festgestellt worden, dass beide vertreten sind.

---

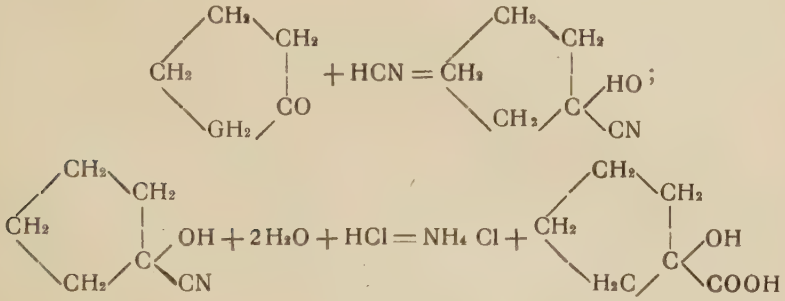
[22] Petroleum, 1909, Nr. 68, p. 316.

[23] Skita (Chem.-Zeitg., 1909, p. 1026; Oesterr. Chem.-Zeitg., 09, p. 274).

[24] Aschan (Ber. d. d. chem. Ges., 27, p. 173; ebenda 32, p. 1769; Ann. d. Chem., 275, p. 333).

Die auf synthetischem Wege erhaltenen hydrogenisierten Säuren könnten ebenfalls nicht genügend die Struktur der Naphthensäuren aufklären.

1891 gelang es Gärtner[25], von Ketopentamethen ausgehend, die Pentamethencarbonsäure zu gewinnen. Zu diesem Zwecke löste er das Ketopentamethen in Aether auf, behandelte es dann mit feingepulvertem Cyankalium und fügte unter Kühlung Salzsäure zu. Die Reaktion verlief folgendermassen:



Um aus α-Oxypentamethencarbonsäure die Pentamethencarbonsäure $C_5H_9 \cdot COOH$ zu erhalten, erhitzte er die erstere mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 190—200° C.

Die von Markownikoff und Aschan gewonnene synthetische Hexahydrosäure ist nicht identisch mit der (natürlichen) Naphthensäure; dagegen ist die von Perkin[26], Colmann und Gärtner erhaltene synthetische Penta-methylsäure ebenfalls syrupartig wie die Naphthensäure[27].

Die Unterschiede zwischen den in der Natur vorkommenden Naphthensäuren und den synthetischen Säuren sind lediglich physikalischer Natur; (Angaben über die chemischen Eigenschaften der synthetischen Säuren sind nur spärlich in der Literatur vorhanden). Die natürlichen Naphthensäuren sind leichter als Wasser, während die synthetischen immer schwerer sind. —

Die allgemeinen Eigenschaften der in der Natur vorkommenden Naphthensäuren sind, wie es auch mir nachzuweisen

---

[25] Ber. d. d. chem. Ges., 1891, p. 1864.

[26] B., 21, p. 739 [1888]; Journ. chem. soc., 53, p. 194 u. 199 [1888].

[27] Vergl. R. Wischin, „Die Naphthene", Aufl. 1901, p. 31.

gelungen ist, charakteristisch für alle organischen Säuren, welche eine Carboxylgruppe enthalten. Sie sind befähigt:

Ester und Glyceride durch die Einwirkung von Salzsäuregas oder von konzentrierter Schwefelsäure auf eine alkoholische Lösung zu bilden; durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid entstehen Säurechloride; Bildung eines Amides durch Einwirkung von Ammoniumcarbonat oder Ammoniak auf Säurechloride oder direkt aus Aether und Ammoniak unter Druck bei 150° C; Bildung eines Nitrils aus dem Amide durch Wasserabspaltung mittels Phosphorpentoxyd; die Ueberführung des Amides in Amin nach der Hoffmannschen Methode; die Bildung recht beständiger Salze mit Metalloxyden und selbst mit Metallcarbonaten. —

Daraus ersieht man, dass die von Hell und Medinger, Zaloziecki und Bruhn angenommene Formel in Widerspruch mit diesen ausgeprägt sauren Eigenschaften der Naphthensäure steht.

In anderen Beziehungen zeigen dieselben Säuren hie und da Eigenschaften von Alkoholen, jedoch ohne den sauren Charakter zu verlieren. Die Schwerzersetzbarkeit der mit Wasser behandelten Säurechloride, die Bildung von Jodiden mittels Jodwasserstoff und Phosphor und dann die bei der Oxydation dieser Säuren entstehenden Körper mit aromatischem Geruch von unbekannter Zusammensetzung beweist, dass die Laktoalkoholgruppe teilweise berechtigt wäre; insbesondere hat die Reaktion von Rosenthaler mit Vanillin und Salzsäure die Hydroxylgruppe bestätigt. Die Antwort auf diese Frage wird erst weitere Forschung und Synthese geben.

Aschan reduzierte die aus dem Bakuer Erdöl isolierte Heptanaphthencarbonsäure $C_8H_{14}O_2$ zu Kohlenwasserstoff mittels Jodwasserstoffsäure und Phosphor. (Zaloziecki[28] stellt Zweifel „an der Darstellung von Octonaphthen aus der entsprechenden Säure".) Zugleich zeigte er zum erstenmal, dass die mit Phosphorpentachlorid behandelte Säure das Säurechlorid liefert und daraus andere Verbindungen entstehen, welche nachfolgend formuliert sind:

$$C_7H_{13} \cdot COOH + 6H = C_7H_{13}CH_3\ (=C_8H_{16}) + 2H_2O$$

$$C_7H_{13} \cdot COOH \longrightarrow C_7H_{13} \cdot CO \cdot Cl \longrightarrow C_7H_{13} \cdot CO \cdot NH_2 \longrightarrow C_7H_{13}N$$
$$\longrightarrow C_7H_{13} \cdot CN$$

[28] Zaloziecki (Chem.-Ztg., XVI, p. 905).

Infolge dieser Resultate hat Aschan die ganze Klasse ausschliesslich als Carbonsäuren betrachtet.

Ueber die Gestaltung der einzelnen Naphthensäuren, insbesondere über die Zahl der Kohlenstoffatome in ihrem ringförmigen Kern ist bis jetzt sehr wenig bekannt.

Wenn es sich um die Formel handelt, sind wir trotz der obenerwähnten Unterschiede stets gezwungen, auf die hydrierten Carbonsäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe zurückzugreifen, denn auch diese waren bis jetzt als Isomere betrachtet worden. Wenn die Naphthene den Hexahydrobenzolen, also mit den Cyclohexanen identisch sind, dann müssen auch die Naphthensäuren durch Wasserstoffanlagerung aus den Monocarbonsäuren der Benzolreihe hergestellt werden können. Die Arbeiten von Gärtner, Howarth, Perkin jr., Markownikoff, Aschan, (Einhorn[29], Bucherer[30]) über die synthetische Darstellung der Hexahydrobenzoesäure führten zu keinem Schluss, da nichts erwähnt wird[31], dass zwischen den in der Natur vorkommenden Naphthensäuren Unterschiede in physikalischer bezw. chemischer Hinsicht gegenüber den auf synthetischem Wege dargestellten Säuren bestehen.

Bezüglich der Synthese der Säuren sei noch an dieser Stelle die Arbeit Zelinskis und Alexandroffs[32] angeführt, welche dazu beitrug, die Kenntnis der Naphthensäuren zu erweitern.

Sie gelangten zur Methylcyklohexanessigsäure, welche den Naphthensäuren am nächsten verwandt ist, indem sie vom Natriummalonsäureester ausgingen, welcher mit Bromcyklohexan behandelt wurde. Die Cyclohexanessigsäure, von der Zusammensetzung $C_6H_{10}\cdot(CH_3)CH_2COOH$, stellt eine ölige Flüssigkeit von spezifischem Gewicht 0,982 dar, die nach Fettsäure riecht. — Ausser diesen physikalischen Konstanten besitzt diese Säure einige analoge chemische Eigenschaften (bezüglich der Charitschkoffschen Reaktion des Kupfersalzes) mit den Naphthensäuren. Dies kann wahrscheinlich dadurch erklärt werden, dass beide die gemeinsame Chromophorgruppe $Cu(CH_2COO)R_2$ enthalten.

Um die doppelte Natur der Naphthensäuren, die starke

---

[29] D. R. P. Nr. 82441 v. 6. April 1894.
[30] Ber. d. d. chem. Ges., 1894, p. 1230.
[31] Journ. russ. phys.-chem. G., 1909, p. 1150.
[32] Journ. russ. phys.-chem. G., 1901, p. 742.

Säure und die selten vorkommende alkoholische Eigenschaft aufzuklären, hat er eine eigenartige Tautomerie angenommen, die beiden Funktionen eigen ist und welche Tautomerie die Struktur der Cyklohexanessigsäure $C_6H_{11} \cdot CH \cdot COOH$ als Grundlage hat.

Er nimmt diese nach dem folgenden Schema an:

$$C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot COOH \rightleftarrows C_6H_{11} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH,$$

wobei eine Wanderung des Wasser-Stoffes und CO-Gruppe ineinander stattfindet. Die Annahme dieser, Tautomerie, wäre, obwohl sie uns ganz eigenartig scheint, die einzige Möglichkeit, um die gegnerischen Parteien von Gelehrten, einerseits von Hell und Medinger, Zaloziecki, Bruhn mit ihrer „Laktoalkoholgruppe", andererseits die von der Mehrheit der Forscher wie Markownikoff, Aschan, Krämer und Bötcher, F. Schultz, Skita, selbst Charitschkoff[33] und anderen mit „dem ausschliesslichen Säurecharakter" der Carboxylgruppe einander zu nähern.

Ausgangs-Material.

Naphthensäuren verschiedener Herkunft sind schon öfters[1] untersucht worden. Die Zusammensetzung der rumänischen Erdölsäuren ist jedoch bisher nicht, oder wie es scheint, ungenügend[2] aufgeklärt.

Da nun heute „das Königreich Rumänien bezüglich der Rohölproduktion[3] die zweite Stelle in Europa und die vierte in der Weltproduktion nach den Vereinigten Staaten, Russland und Niederländisch-Indien einnimmt", schien es mir als

---

[33] Charitschkoff (Journ. russ. phys.-chem. Ges., 1909, p. 1150; Zentr.-Bl., Bd. I, 1910, p. 440; ferner Petroleum, 1909, p. 316).

[1] Vergl.: die Zusammenstellg. der Literatur in dem Werke von Wischin, „Die Naphthene", Aufl. 1901, p. 124—136; O. Aschan, in dem grossen Werke „Alicyklische Verbindungen", 1907, p. 509. Andere Angaben finden sich im theoretischen und experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit.

[2] Dazu gehören die Untersuchungen von Hell u. Medinger (B., 7, p. 117 u. 10, p. 451). Ueber die Feststellung, dass die von ihnen untersuchten Säuren rumänischer Herkunft wären, siehe Seite 10 im theoretischen Teil. Eine kleine Mitteilung über die „sauerstoffhaltigen" Körper des rumänischen Erdöls haben Dr. Edeleanu und und Petroni publiziert. (Moniteur du pétrole roumain, 1909, Heft 29; ferner Petroleum, Nr. 7, 1910.)

[3] Die rumänische Rohölproduktion betrug i. J. 1909 1245000 tons gegen 1094054 i. J. 1908 (Petroleum, Nr. 10, p. 586 [1910]).

sehr wünschenswert, nicht nur vom technischen, sondern auch vom wissenschaftlichen Standpunkte aus, diese bisher unverwerteten Körper, welche in der Zukunft eine Rolle in der chemischen Grossindustrie spielen werden, einer eingehenderen Untersuchung zu unterwerfen.

Als Material stand mir zur Verfügung:

1. Eine kleine Menge von Naphthensäuren, frei von Beimengungen, welche ich in grosser Liberalität dem Herrn Direktor Dr. Edeleanu verdankte.

   Die Schwierigkeiten, die mit der Gewinnung der reinen Naphthensäuren verbunden sind, sind bekannt. Die Bereitwilligkeit, mit welcher Herr Direktor Dr. Edeleanu mir ein geeignetes Material zur Verfügung stellte, bedeutete für die wissenschaftliche Bearbeitung der rumänischen Naphthensäuren eine besondere Erleichterung. Ich möchte ihm deshalb an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank für seine freundliche Unterstützung, für die sorgfältige Herstellung und Ueberlassung des Materials aussprechen.

   Das Material wird als Säure „E" bezeichnet.

2. Die Hauptmenge des Materials wurde in der Petroleumraffinerie[4] „Saxoléin" zu Bègles (bei Bordeaux) der Firma Fénaille et Déspaux aus den Abfalllaugen eines rumänischen Petroleums von mir selbst während meiner Praxis in den grossen Ferien 1909 gewonnen und gereinigt. Die weitere wissenschaftliche Untersuchung wurde im Chemisch-technischen Laboratorium der kgl. Technischen Hochschule zu München fortgesetzt.

   Sie wird als Säure „B" bezeichnet.

3. Eine bedeutende Menge von rohen Naphthensäuren wurde durch das Entgegenkommen der Direktion des Kgl. rumänischen Staatsministeriums für Handel und Industrie mir in beliebigen Mengen[5] zugesandt.

   Sie wird als Säure „M" bezeichnet.

---

[4] Es sei hiebei erwähnt, dass in dieser Raffinerie Erdöle rumänischer und amerikanischer Herkunft raffiniert werden.

Vielen Dank schulde ich den Herren Direktoren Raymond Scudier und Maurice Rousseaux für die liebenswürdige Unterstützung und das rege Interesse, das sie mir stets in freundlichster Weise entgegenbrachten.

[5] Diese Säuren, ca. 40 kg, wurden mir durch Vermittelung der Ges. „Credit Petrolifer" aus Ploesti geliefert, — Da das Material zu

Von diesen Materialien unterwarf ich die Säure „E" und insbesondere die gereinigte und in grösseren Mengen verfügbare Säure „B" einer vollständigen und systematischen Untersuchung.

I. Untersuchung der Säuren „E".

Die Säure „E" war im Laboratorium des Rumänischen geologischen Instituts zu Bukarest von Kohlenwasserstoffen und anderen Beimengungen sorgfältig isoliert worden.

Zur Trennung der verschiedenen Bestandteile des Naphthensäuregemisches sind zuverlässige Reagentien nicht bekannt. Da die Naphthensäuren keine kristallisierbaren Salze bilden, war ihre fraktionierte Fällung aussichtslos; durch Ausfrieren ist es nicht gelungen, nicht einmal bei —40° C, sie in festen Zustand zu bringen; es stand mir vorläufig als allgemeine, doch nie genügende Trennungsmethode nur die fraktionierte Destillation zur Verfügung, und zwar nicht der der Säure selbst, sondern von deren Methylester.

Bei der Unzulänglichkeit dieses einzigen und stiefmütterlichen Verfahrens war es klar, dass ich mich nicht nur auf dieses beschränken konnte und so habe ich versucht, überhaupt neue Methoden zu finden oder andere brauchbarere Trennungsmethoden festzustellen.

Das Material hatte wahrscheinlich seit seiner ersten Verarbeitung längere Zeit gestanden, was seine braune Färbung anzeigte.

Es stellte eine dunkelgefärbte Flüssigkeit von unangenehmem Geruch dar. Spezifisches Gewicht bei 20° C 0,9758.

Die Flüssigkeit hatte einen Brechungsindex von 1,4729 bei 25° oder gleich 70,8 Skalenteile beim Abbéschen Refraktometer.

VERSUCHE:

Bromaddition, Baeyersches Reagens, Jodzahl.

Brom wirkt beim Erhitzen unter Bromwasserstoffabspaltung ein, infolgedessen entsteht kein Additions-, sondern nur

---

spät ankam — anfangs 1910 —, wurde nur ein Teil dieser Säuren gereinigt, um die technischen Versuche damit ausführen zu können.

ein Substitutionsprodukt. Das Baeyersche Reagens ist ebenfalls ohne Einwirkung. Die Vermutung, dass diese Säuren noch ungesättigte Körper enthalten, ist schon von anderen Forschern ausgesprochen worden, ohne dass jedoch näheres darüber berichtet wurde.

Die Jodzahl ist ein ausgezeichnetes Mittel, um die ungesättigte Natur eines Körpers zu erkennen, ausserdem gibt sie noch mehr oder weniger Anhaltspunkte über die Reinheit unserer Säuren.

Die Jodzahl nach Hübl mit ihrer langen Versuchsdauer hat mich gezwungen, für meine zahlreichen Versuche öfters die Wijsche Modifikation der Hüblschen Methode vorzuziehen.

Die Jodzahl nach Hübl wurde folgendermassen bestimmt: Zirka 1 Gramm der Säure wurde in einem besonderen, zu diesem Zwecke bestimmten Kolben abgewogen; darauf in 5 ccm Chloroform aufgelöst, sodann 10 ccm Jodquecksilberlösung (Hüblsche Lösung) zugesetzt; obwohl die zugesetzte Jodquecksilberlösung nur ein Fünftel der bei der gewöhnlichen Bestimmung der Jodzahl sonst angewandten Menge ausmachte, war sie jedoch hinreichend, um selbst nach 24 Stunden keine Verblassung eintreten zu lassen. Ich fügte sodann 10 ccm einer 10prozentigen Kaliumjodidlösung hinzu, schüttelte um und gab 25 ccm Wasser dazu. Dann setzte ich unter Umschütteln $^1/_{10}$ n Natriumthiosulfatlösung zu, deren Gehalt mit Bichromatlösung eingestellt war, bis die Farbe der Flüssigkeit wie auch die der Chloroformschicht schwach gelblich war. Hierauf wurde unter Zugabe von Stärkekleister titriert.

Quantitativer Versuch:

0,9829 g der Säure „E" ergab folgende Jodzahl:

Verwendete Jodquecksilberlösung		10,0 ccm
Verbrauch für den blinden Versuch (Thiosulf.)		9,2 „
Zurücktitriert	„	5,5 „
Das absorbierte Jod entspricht	„	3,7 „
1 ccm Thiosulfat entsprach	(Jod)	0,01639 g
Mithin entsprechen 3,7 ccm Thiosulfat	„	0,6064 g

Demnach beträgt die Jodzahl 0,06064 : 0,9829 = **6,17**

Zur Jodzahlbestimmung nach Wij verwendete ich zum Lösen der Säuren an Stelle des Chloroforms reines Kohlenstofftetrachlorid. Die Versuchsausführung konnte im Gegen-

satz zum Hüblerschen Verfahren schon nach kurzer Zeit angestellt werden, da das Jodchlor weit reaktionsfähiger ist als die Jodquecksilberlösung. Bei meinen Versuchen genügte eine 5 Minuten lang dauernde Einwirkung, (während oben eine 24stündige) zur Beendigung der Reaktion nötig war.

Quantitativer Versuch:

Angewendet 1,3798 g Säure.

Verwendete Wijsche Jodchlorlösung		10,0 ccm
Verbrauch für d. blinden Versuch (Thiosulf.)		15,4 „
Zurücktitriert	„	7,3 „
Das absorbierte Jod entspricht	„	8,1 „
1 ccm Thiosulfat entspricht	(Jod)	0,01639 g
Mithin entsprechen 8,1 ccm Thiosulfat	„	0,1327 g

Demnach beträgt die Jodzahl 0,1327 : 1,3798 = **9,61**

Die Schwankungen der Jodzahl lassen sich nicht auf den Umstand zurückführen, dass die Säure durch Oxydation oder Polymerisation beeinflusst wurde, sondern nur darauf, dass diese zwei Methoden erhebliche Unterschiedszahlen angeben. 1908 untersuchten F. Schwarz und J. Marcusson[6] eine Saponaphtha, um Kenntnis der Naphthensäuren zu erlangen, ohne Unterschied vom Fundort und fanden Jodzahlen, welche von 4,0 bis 61,5 schwankten.

Reinigung der Naphthensäuren.

Da Forscher wie Aschan und Markownikoff schon längst gezeigt haben, dass die Naphthensäuren ganz gesättigte Verbindungen sind, wies mir die Jodzahl des Gemisches auf etwaige Anwesenheit ungesättigter Kohlenwasserstoffe hin.

Um die rohen Naphthensäuren von dem unangenehmen Geruch zu befreien, versuchte ich, eine kleine Menge (100 g) mit Wasserdampf überzudestillieren. Der Versuch blieb erfolglos, da sowohl die überdestillierten niedrigen als auch die höheren zurückgebliebenen Naphthensäuren stets den unangenehmen eigentümlichen Geruch beibehielten.

Da diese Säuren eine homologe Reihe bilden, die voneinander unter gewöhnlichem Atmosphärendruck durch Destillation wegen der Zersetzlichkeit schwer getrennt zu erhalten sind, habe ich die Scheidung dieser Säuren nach vor-

[6] Chem. Rev. Fett u. Harzindustrie, 15, p. 165—166.

liegenden Erfahrungen erreicht, indem ich in die Ester und zwar in die Methylester umwandelte und diese durch eine systematische Destillation scharf fraktionierte.

Die Esterifizierung geht sehr leicht von statten; der Methylester bietet gegenüber dem Aethylester den Vorteil, dass dessen Siedepunkt höher steht und bereits bekannt ist, da er von Hell und Medinger[7] fraktioniert wurde.

Hell und Medinger haben die gasförmige Salzsäure zur Esterifizierung der Erdölsäuren angewendet; dagegen hat Aschan zur Esterifizierung der aus den Abfallaugen der Bakuer Kerosinfabriken isolierten Naphthensäuren die Schwefelsäure als Kondensationsmittel empfohlen, welches Mittel sich auch besser für solche Zwecke eignet.

Die folgenden Versuche geben ein klares Bild, nicht nur über die Ausbeute an Ester, sondern auch über die Einfachheit der Ausführungen bei der Umwandlung der Säuren in Ester.

Die Ueberführung in Methylester mittels konzentrierter Schwefelsäure.

80 g getrockneter Naphthensäuren wurden mit 250 ccm Methylalkohol Kahlbaum I (Aschan benützte dazu absoluten) von spez. Gew. 0,793 bei 18° C (98,5%) gemischt und dem Gemische 50 ccm konzentrierte englische Schwefelsäure allmählich und unter fortwährendem Umschütteln am Rückflusskühler beigefügt. Die Mischung nahm stark an Temperatur zu und färbt sich ganz dunkel; nachdem der Hauptteil der Schwefelsäure zugegeben wurde, entstand ein stürmisches Kochen des Methylalkohols und zu gleicher Zeit wurde ein angenehmer Geruch, derjenige des Methylesters, wahrgenommen. Ich liess für die vollständige Umsetzung der Reaktion das Ganze noch 2—3 Stunden auf dem kochenden Wasserbade stehen, bis die ausgeschiedene Esterschicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit nicht mehr zunahm.

Zur Gewinnung der reinen Ester verfuhr ich nach der von Aschan angegebenen Vorschrift. Aschan beschreibt in den „Berichten der deutsch. chem. Ges., 23, p. 827" ein einfaches Verfahren zur Trennung der Ester. Seine Vor-

[7] B., 7, p. 1217; ebenda 10, p. 451.

schrift lautet: „Nach dem Zusatz von 4 Vol. Wasser habe ich die obere Schicht von Ester abgehoben und schüttelte sie mit Natronlauge um." Neben dieser Methode, die ich für kleinere Mengen etwas umständlich fand, besonders für quantitative Bestimmungen, da die Ester und überhaupt die Ester der schwachen Säuren sehr locker (vergl. Werner) und infolgedessen der Gefahr einer Verseifung leicht ausgesetzt sind. Ausserdem weist die Bildung einer emulgierenden Seife aus den unveresterten Säuren daraufhin, dass die Gewinnung reiner Ester noch schwieriger sein wird..

Aus vorliegenden Gründen habe ich nach Zaloziecki[8] für denselben Zweck die Wasserdampfdestillation angewendet, welche mir gute Dienste leistete.

Dem Zwecke des Versuches entsprechend, diese Ester in reinster Form zu erhalten, musste ich eine selbst mit Verlusten (Verseifung) verbundene Reindarstellung in zeitraubender Arbeit der von Aschan angegebenen Methode vorziehen. Die übergangenen Ester waren wasserhell und von angenehmem Geruche. Sie sind in Wasser unlöslich, jedoch leicht in Aether, Alkohol und Kohlenwasserstoffen. Nachdem die Spuren der flüchtigen Säuren mittelst verdünnter Lauge beseitigt waren, wurde der Ester durch Umschütteln mit wenig Aether vollständig getrennt. —

Die Ausbeute betrug 71 g, d. h. etwas weniger als die angewandten Naphthensäuren; im Kolben blieb eine dicke, ölige, braune Masse zurück, die neben einer beträchtlichen Menge von Ester noch aus verkohlten und polymerisierten Kohlenwasserstoffen bestand, welche der Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure ihre Entstehung verdankten; ich verzichtete auf weitere Gewinnung durch überhitzten Wasserdampf, da sich negative Resultate ergaben.

Esterifizierung mit Zuhilfenahme der gasförmigen Salzsäure.

Eine zweite Portion von 100 ccm Naphthensäuren mischte ich mit 200 ccm Methylalkohol Kahlbaum I und leitete in das Gemisch solange gasförmige Salzsäure ein, bis das Gewicht um etwa 3% zunahm, da nach Angabe von Emil Fischer ein weiterer Ueberschuss von Salzsäure keine Zunahme an Ester mehr hervorruft.

---

[8] Ber., 24, p. 1808 [1891].

Trennung der verschiedenen Esterfraktionen.

Um die einzelnen Naphthensäureester voneinander zu trennen, habe ich die fraktionierte Destillation als einziges Mittel angewendet. Ueber die Art der Ausführungen der wiederholten fraktionierten Destillation werde ich eingehender im 2. Kapitel meiner Arbeit sprechen, wo auch grössere Mengen von Material zur Destillation gebracht wurden. Die Ester hatten das spezifische Gewicht $D_4^{20} = 0{,}9296$ und stellten eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch dar. Bei der ersten von mir benützten Isolierungsmethode habe ich die Vakuumdestillation angewendet, was sich später als überflüssig erwies, da die Ester ohne Zersetzung unter gewöhnlichem Druck destillierbar sind.

Die erste Destillation ergab kein einheitliches Produkt; die Tabellen 1, 2, 3 enthalten die Mengenverhältnisse.

155 g Ester (die beiden Fraktionen zusammen) ergaben bei der Destillation:

Tabelle 1.

Menge	Druck	Temperatur	Anmerkungen
105 g	78 mm	bis 140° C.	Vorlauf
	75 „	„ 150° C.	Die Hauptmenge
	75 „	„ 160° C.	
	74 „	„ 167° C.	

Die Ester dieser Fraktion sind farblos, sehr beweglich und besitzen einen an Valerian- und Buttersäureester erinnernden Geruch; das spez. Gew. betrug $D_4^{20} = 0{,}9286$.

Die zurückgebliebene Estermenge wurde weiterfraktioniert und ergab:

Tabelle 2.

Menge	Druck	Temperatur	Anmerkungen
14 g	51 mm	168° C.	
	51 „	170° C.	Hg-Faden i. D.
	53 „	171° C.	Schwach gelblich

Der Geruch der so erhaltenen Destillate war schärfer als in dem obenerwähnten Produkte. Das spez. Gewicht war bei 20° C $D_4 = 0{,}9376$.

Der letzte Destillationsgang wird schliesslich durch folgende Tabelle ersichtlich:

Tabelle 3.

Menge	Druck	Temperatur	Anmerkungen
14 g	40 mm 33 „ 98 „	171° C. 180° C. 183° C.	Hg-Fad. in Dampf Dunkel gelb

Es zeigte sich bei dieser Destillation, dass eine Zersetzung stattgefunden hat, da das Destillat des Esters dunkler gefärbt war; der mehr oder weniger angenehme Geruch des Esters ist vollständig verschwunden; an dessen Stelle war ein stechender Geruch von überhitzten Dämpfen zu konstatieren. Das mittels eines Piknometers ermittelte spez. Gewicht betrug 0,9691 bei 20° C.

Aus 155 g ursprünglichen Esters erhielt ich in diesen drei Destillationsprodukten insgesamt 147 g Ester; zurückgeblieben ist im Destillationskolben eine braune Masse, die einen stark stechenden Geruch hatte.

Die Beobachtungen, die bei den Destillationen gemacht wurden, können im folgenden kurz zusammengefasst werden: Der Siedepunkt für Ester vorliegender Art liegt bei Atmosphärendruck, wie ich im 2. Kap. dieser Arbeit beobachtet habe, um rund 100° höher als im Vakuum (20—40 mm).

Ausserdem wird der Siedepunkt beträchtlich von den Destillationsbedingungen, wie Destillationsgeschwindigkeit, Barometerstand, Thermometerstellung, Art des Siedeaufsatzes etc. beeinflusst. So ist es z. B. bekannt, dass die Temperatur um 5° herabgedrückt wird, wenn der Quecksilberfaden eines Normalthermometers nur halb im Dampf ist; die Destillationsgeschwindigkeit soll nicht einen Tropfen pro Sekunde übersteigen, sonst wird der Siedepunkt um mehrere Grade nach oben gedrängt. Die einzelnen Destillate scheinen auf den ersten Blick viel höher zu sieden wie es in Wirklichkeit der Fall ist. So sinken durch wiederholte Destillation die Fraktionen allmählich bis zu konstanten Siedegrenzen. Um die einzelnen Fraktionen der Vakuumdestillation unter Luftdruck zu destillieren, hatte ich neben einem zweikugeligen Dephlegmator eine starkwandige, aus Messing hergestellte Zuleitungsröhre in den Schottkolben geführt. Da ich zahl-

reiche und verschiedene Mengen sowohl von Säuren als auch von Estern zur Verarbeitung hatte, verwendete ich entsprechende kleine Kolben; wenn der Kolbenhals ungenügend weit zur Aufnahme der Zuleitungsröhre und des Dephlegmators war, konnte die Zuleitungsröhre direkt in den Aufsatz eingeführt werden.

Da die Siedepunkte der unter gewöhnlichem Druck destillierten Naphthensäureester bis zu 270° hinaufgehen, umkleidete ich sowohl den Siedeaufsatz, als auch den Kolbenhals mit Asbestpapier.

Ich benützte bei der Fraktionierung den Lebell-Henningerschen Aufsatz; anfangs nur den zweikugeligen, später den dreikugeligen, welcher mit Glasperlen und Platindrahtnetzen versehen war. Bei den Destillationen habe ich unter Verwendung von Kitt die Korke abgedichtet; die so präparierten Korke leisteten gute Dienste, sind also den mit Natronglas imprägnierten vorzuziehen; dazu möchte ich noch erwähnen, dass Gummistöpsel nicht angewendet werden können, weil die Naphthensäuren die Eigenschaft besitzen, Schwefel zu lösen. Die Destillation erfolgt bei gewöhnlichem Druck.

Im ganzen wurden 100 g destilliert. Die folgende Tabelle enthält die einzelnen Fraktionen und deren Siedepunkte:

Tabelle 4.

1. Fraktion	169—230° C.	21 g	21 %	Hg-Fad. i. D.
2. „	230—235° C.	19,5 g	19,5 %	
3. „	235—240° C.	13 g	13 %	720 mm Druck
4. „	240—245° C.	12 g	12 %	
5. „	245—255° C.	21 g	21 %	
6. „	255—260° C.	12,5 g	12,5 %	

Bei der Destillation der zwischen 167 und 173° C bei 51—54 mm Druck siedenden Destillate ergaben sich folgende Mengenverhältnisse:

Tabelle 5.

1. Fraktion	257—260° C.	3 g	Feuchtigk.	
2. „	260—265° C.	15 g	Hauptmg.	Hg-Fad. i. D.
3. „	265—270° C.	4 g		

Es ist fast immer der Fall, dass Destillationen, die beim Atmosphärendruck ausgeführt werden (mittl. Druck 717 mm), bei so hohen Temperaturen mit teilweiser Zersetzung ver-

bunden sind. Dass solche tatsächlich eintritt, zeigt der Geruch, die Farbe der Destillate und die schwarzbraune Farbe der zurückgebliebenen Masse, die bei jeder Destillation erhalten wird. Nebenbei sei erwähnt, dass der Destillationsanteil der zwischen 175—186° C unter 40—36 mm Druck siedenden Fraktion bei gewöhnlichem Druck bei 270—275° C überging.

Weitergehende Trennung der bisherigen Fraktion.

Durch eine weiter getriebene fraktionierte Destillation liessen sich die Hauptdestillate der 1. und 2. Fraktionen anreichern; es zeigte sich hierbei stets, wie schon oben erwähnt wurde, dass der Siedepunkt der Fraktion um 3—4° bei jeder Destillation allmählich nach unten sank.

Als Anhaltspunkte für unsere Fraktionen dienten entweder die in der Literatur angegebenen Siedepunkte der bekannten Naphthensäuremethylester von Hexa-, Hepta-, Octo-, Nono- und Decanaphthencarbonsäuremethylester oder die durch wiederholte Fraktionierungen der hochsiedenden Destillate erhaltenen Ester, die sich anreichern liessen, von denen in der Literatur nichts zu finden ist.

Tabelle 6.

1. Fraktion	167—200° C.	3,5 g	2,3 %	Hg-Faden i. D.
2. „	200—215° C.	4,5 g	3 %	
3. „	215—225° C.	13,5 g	9 %	
4. „	225—230° C.	36 g	24 %	Baromst. 717 mm
5. „	230—245° C.	17 g	13,33 %	
6. „	245—255° C.	41 g	28 %	
7. „	255—270° C.	27 g	19 %	
8. Rückstd.	über 270°			

Aus der Tabelle geht hervor, dass die meisten Fraktionen noch unrein sind, da die Siedepunkte nicht konstant blieben. Sie bestehen in der Hauptsache aus vier Hauptdestillaten (die Fraktion 4, 5, 6 und 7). Aus der Tabelle ist noch ersichtlich, dass die niedrigsiedenden Naphthensäuren, deren Ester (die Hexa-) bei 165—167° und (der Heptanaphthencarbonsäuremethylester) bei 188—190° C sieden, welche aus kaukasischem Erdöl von Aschan und Markownikoff isoliert wurden, nicht oder sehr wenig in meinen Säuren vorhanden sind. Die Ausbeute der Fraktion 1, worin diese Säureester enthalten sind, macht nur 2,3% der ganzen Menge

aus. Der Grund, warum die Ausbeute so gering war, ist wohl davon herzuleiten, dass ich die rohen Säuren einer Reinigung mittels Wasserdampf unterworfen habe, wodurch die niedrigeren Säureester in die Vorlage übergingen. Ein Blick auf die vorangegangene Tabelle zeigte mir, dass ich es mit keinen einheitlichen Produkten zu tun hatte. Die Elementaranalysen der Fraktionen 3, 4, 5, 6 und 7 ergaben folgende Werte:

Tabelle 7.

Nr.	Fraktion	Ang. Subst.	CO_2 in g	H_2O in g	C%	H%
3	215—225° C.	0,1715 g	0,4518 g	0,1639 g	71,86%	10,71%
4	225—230° C.	0,1531 g	0,4058 g	0,1498 g	72,31%	10,95%
4	225—230° C.	0,1691 g	0,4506 g	0,1646 g	72,66%	10,86%
5	230—245° C.	0,1934 g	0,5221 g	0,1936 g	73,63%	11,20%
6	245—255° C.	0,1751 g	0,4742 g	0,1759 g	73,87%	11,25%
6	245—255° C.	0,1835 g	0,4980 g	0,1841 g	74,01%	11,24%
7	255—270° C.	0,1714 g	0,4701 g	0,1764 g	74,80%	11,53%

Um zu ersehen, ob ich es mit Analoga der Naphthensäureester, die in kaukasischem Erdöl aufgefunden wurden, zu tun habe, berechnete ich den prozentualen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der der gesättigten und ungesättigten aliphatischen Reihe angehörigen Ester mit C_8, C_9, C_{10}, C_{11}, C_{12} und C_{13} Kohlenstoffatomen.

Die Ergebnisse finden sich in untenstehender Tabelle:

Tabelle 8.

Formel	C%	H%	O%
$C_9H_{18}O_2$	68,98	11,38	19,24
$C_9H_{16}O_2$	69,29	10,25	20,46
$C_{10}H_{20}O_2$	69,74	11,62	18,64
$C_{10}H_{18}O_2$	70,59	10,58	18,63
$C_{11}H_{22}O_2$	70,96	11,83	17,21
$C_{11}H_{20}O_2$	71,73	10,86	17,41
$C_{12}H_{24}O_2$	72,00	12,00	16,00
$C_{12}H_{22}O_2$	72,72	11,11	16,17
$C_{13}H_{26}O_2$	72.85	11,15	15,00
$C_{13}H_{24}O_2$	73,58	11,32	15,10
$C_{14}H_{28}O_2$	73,69	12,28	14,03
$C_{14}H_{26}O_2$	74,34	11,50	14,16

Die Elementaranalysen zeigen, dass in der Tat die Zusammensetzung der untersuchten Ester von den ungesättigten Säureestern (isomer mit der Naphthensäurereihe) sehr wenig abweicht. Die Abweichungen, die allerdings nicht vermieden werden konnten, sind von den beigemischten (ungesättigten) Kohlenwasserstoffen herzuleiten, was aus dem abnormen Wasserstoffgehalt der entsprechenden Naphthensäuren zu ersehen ist. Andererseits wurde dasselbe durch die Jodzahl bestätigt, die verhältnismässig hoch ausfiel. Ausserdem sei erwähnt, dass die von mir analysierten Säureester Gemische, keine einheitlichen Produkte darstellten.

Um ein ungefähres Urteil über die im rumänischen Erdöl vorkommenden Naphthensäuren zu gewinnen, habe ich nur die Analysenergebnisse und Siedepunkte der Destillate berücksichtigt. Da ich es jedoch nicht mit homogenen Produkten zu tun hatte, so können meine Schlüsse nicht einwandfrei sein, trotzdem stimmen die Zahlenwerte, die ich erhalten habe, nahezu mit den später erhaltenen überein.

Die Fraktion 3 liess der Zusammensetzung nach und der Höhe des Siedepunktes entsprechend auf die Anwesenheit des Säureesters $C_9H_{17} \cdot COOCH_3$ schliessen. Fast dieselben Resultate erhielt auch Zaloziecki[9].

Bei der Analyse der Fraktion 4, welche die Hauptmenge ausmachte, ist darauf hingewiesen, dass besonders die Undecanaphthensäure vorhanden ist. Diese Fraktion ist nicht nur von theoretischem, sondern auch vom historischen Standpunkt aus wichtig. Hell und Medinger[10] fanden, dass der Aethylester dieser Säure bei 236—240° C siedet. Der reine Aethylester konnte dadurch erhalten werden, dass man die Aethylgruppe einführte durch Behandeln des Silbersalzes der entsprechenden Naphthensäure mit Jodäthyl: der Siedepunkt des Esters ergab sich um 2° höher als der von Hell und Medinger angegebene.

Fraktion 6 gab nach abermaliger Destillation die Fraktionen 243—249° C (uncor.) als Hauptmenge und die Fraktion 250—254° C. Sie soll die höheren Naphthensäuren enthalten, welche mindestens 13 Kohlenstoffatome besitzen.

---

[9] B., 24, p. 1808.
[10] B., 7, p. 1217 u. 10, p. 451.

Verseifung der Esterfraktionen.

Bei der Ueberführung der wasserhellen Esterfraktionen mittels alkoholischer Lauge in die entsprechenden Säuren traten anfangs stark gelb gefärbte Nebenprodukte auf, welche die erhaltenen Säuren hernach verunreinigten.

30 g der zwischen 245—255° C siedenden Esterfraktion wurden mit 50 ccm alkoholischer Kalilauge, entsprechend 8,4 g Kaliumhydroxyd etwas mehr, als die Theorie verlangt, (normal berechnet kommt auf 1 Mol: 1 Mol = 7,9 g Kalilauge) am Rückflusskühler verseift. Nach dem Verdunsten des Alkohols wurde die Seife durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Die Säure wurde im Scheidetrichter mittels Aether ausgezogen. Durch weitere Operationen (Waschen, Trocknen) habe ich ein Oel erhalten, welches eine gelbgefärbte, stark lichtbrechende Flüssigkeit darstellte.

Die Säure ist unter gewöhnlichem Atmosphärendruck bei der Destillation merkwürdigerweise nach der Esterifizierung und Verseifung ziemlich beständig. Beim Destillieren hatte ich die so erhaltenen Naphthensäuren mit dem Henningerschen Aufsatz fraktioniert; nach der dritten Destillation verschoben sich die Siedepunkte der Fraktionen nach unten; deren Menge und Siedeverhältnisse sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

Tabelle 9.

Nr.	Temperatur	Spez. Gew.	Ausbeute	Anmerkungen
1	bis 268° C.	$0{,}9884^{20}$	3 g	Trüb
2	268 bis 275° C.	$0{,}9871^{20}$	14 „	Wasserhell
3	bis 277° C.	—	Einige Tropfen	—
4	277 bis 283° C.	0,9888	5 g	Gelblich
5	bis 288° C.	—	2 „	Dunkel

Die unter vermindertem Druck (44 mm) destillierte Säure ging bei 188—198° über.

Die Säure vermag nicht das von Baeyer angegebene Reagens zur Diagnostizierung der ungesättigten Verbindungen zu entfärben. Daraus ist zu schliessen, dass keine Doppelbindung vorhanden ist. Darauf bezieht sich Aschan, um Zaloziecki's Annahme zu bezweifeln; denn, wenn

ein Laktoalkohol vorläge, so müsste die alkalische Permanganatlösung entfärbt werden. Es mag darauf hingewiesen werden, dass die Behauptung, dass diese Säuren leicht verseifbar seien, nicht ganz zutreffend ist. Die Tatsache, dass nach der Verseifung die Säurezahl nicht mit der Formel

$$M = \frac{5616}{S}$$

(wobei M = Molekulargewicht und S = Säurezahl) übereinstimmt, beweist, dass diese Säuren die Neigung haben, sich zu kondensieren, Eigenschaften, die nur bei gewissen Laktoalkoholen zu bemerken sind.

Folgender Versuch wird dies bestätigen[1]: 25 g der zwischen 225—230° C siedenden Esterfraktion, deren chemische Zusammensetzung dem Undecanaphthensäuremethylester $C_{10}H_{19}\cdot COOCH_3$ entsprach, wurden mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge ca. 2 Stunden am Rückflusskühler auf das kochende Wasserbad gestellt. Die daraus gewonnene Naphthensäure begann wieder bei 225° (der Siedepunkt des Esters) zu sieden.

Bei Betrachtung der angeführten Zahlen kann man ersehen, dass die Fraktionen aus einem Gemische von Estern und Säuren bestehen. Alle Fraktionen werden farblos; die erste angenehm riechend, die übrigen hatten einen an Fettsäuren erinnernden Geruch; spezifisches Gewicht der Säure 0,9978 bei 18° C. —

Tabelle 10.

Nr.	Fraktion	Menge	Proz.	Anmerkungen
1	225—255° C.	6 g	30	Farblos
2	255—260° C.	10 „	50	„
3	260—265° C.	3 „	15	Schwach gelb
4	Verlust	—	5	

Um zu gleicher Zeit die Acidität und Reinheit der Fraktionen zu ermitteln, wurden die aufgefangenen Anteile mit $^1/_{10}$n alkoholischer Kalilauge titriert. Ich fand folgende Werte:

[1] Nämlich die schwierige Verseifbarkeit der Säureester.

Tabelle 11.

Nr.	Fraktion	Angew. Subst.	Verbraucht	Entspr.	Sänrezahl
			$^1/_{10}$ n · KOH	in mgr	
1	225—255° C.	0,2748 g	5,5 ccm	28,56	**104**
2	255—260° C.	0,2543 „	11,7 „	62,52	**246**

Daraus ist ersichtlich, dass ein Teil des Esters wieder gewonnen wurde. Der grosse Unterschied der Acidität hat mir Anlass gegeben, die Fraktionen schärfer zu fraktionieren. Es ergab sich: 226—240° C 3 g; 240—260° C 1 g; 260—265° C 7 g. —

Die abermals bestimmte Acidität ergab folgende Werte:

Tabelle 12.

Nr.	Fraktion	Angew. Subst.	Verbraucht	Entspr.	Säurezahl
			$^1/_{10}$ n · KOH	in mgr	
1	226—240° C.	0,8681 g	7,8 cm³	43,68	**49**
2	240—260° C.	0,2619 „	7,1 „	39,76	**151**
3	260—265° C.	0,3480 „	16,4 „	91,8	**214**

Auch andere Versuche haben die oben konstatierten Beobachtungen vollkommen bestätigt. So haben die zwischen 268—273° C und 277—283° C siedenden Säurefraktionen, welche verhältnismässig eine geringe Jodzahl zeigten (2,1), in zwei Proben folgende Werte für die Säurezahl geliefert:

Fraktion 268—273° C:

Angewandte Substanz:	Verbraucht:	Säurezahl:
0,2822 g	12,4 ccm $^1/_{10}$n · KOH	251
1,0001 g	44,8 ccm $^1/_{10}$n · KOH	250

Fraktion 277—283° C:

Angewandte Substanz:	Verbraucht:	Säurezahl:
0,6435 g	33,5 ccm $^1/_{10}$n · KOH	289
0,2389 g	12,3 ccm $^1/_{10}$n · KOH	288

Es ist bekannt, dass das mittlere Molekulargewicht der Säuren aus der Säurezahl bestimmt werden kann, vorausgesetzt, dass man es mit reinen Säuren zu tun hat. Aus der

Säurezahl berechnet sich das mittlere Molekulargewicht der Säuren nach der Gleichung:

$$x : 56{,}16 = 1000 : S \quad \text{folglich} \quad x = \frac{1000 \cdot 56{,}16}{S}$$

wobei x = Molekulargewicht. Demnach ergeben sich für die erhaltenen Fraktionen ganz unbrauchbare Resultate, welche zu verwerfen sind. Für die

Säurefraktion 268—273° C ergibt sich 223 Molekulargewicht
„ 277—283° C „ „ 195 „

Schon Tortelli und Pergami[12] haben nachgewiesen, dass die auf diese Weise erhaltenen Resultate unzutreffend sind. Die merklichen Mengen von Anhydrid bezw. laktoähnlichen Stoffen, welche in diesen Säuren enthalten sind, haben bei obigen Bestimmungen keine richtigen Resultate ergeben.

Aus diesem Grunde habe ich diese Methode für die annähernde Molekulargewichtsbestimmung verlassen und führte alle Bestimmungen nur gravimetrisch aus.

Die Silbersalze lassen sich leicht aus den Lösungen der Alkalisalze durch Silbernitrat fällen. Der entstandene käsige Niederschlag wurde möglichst rasch abgesaugt (Wasserstrahlpumpe), ausgewaschen, gepresst, auf einem Porzellanscherben gestrichen und im evakuierten Exsikkator im Dunkeln aufbewahrt. Das Molekulargewicht ergibt sich aus der Formel:

$$\frac{M - 1 + 108}{108} = \frac{100}{Ag\,\%}.$$

Es mag hierbei auch auf eine Jodzahlbestimmung nach Wij hingewiesen werden, welche für die zwischen 268—273° C siedenden Säurefraktion folgendes ergab:

Angewandte Substanz	0,2038 g
Verwendete Jodlösung	10,0 ccm
Verbrauch für den blinden Versuch	10,3 ccm Thiosulf.
Das absorbierte Jod entspricht	0,5 ccm „
1 ccm Thiosulfat entspricht	0,01198 g Jod
Mithin entsprechen 0,5 ccm Thiosulfat	0,00857 g „
Die Jodzahl beträgt demnach	**4,2**

Daraus ergibt sich abermals, dass man es mit Mischungen zu tun hat; auch wird die allgemeine Regel bestätigt, dass die Säurezahl nicht proportional der Jodzahl ist und schliess-

[12] Chem. Revue, 1902, p. 182 u. 204.

lich, dass ein Additionsvermögen gegen Halogen immer wahrgenommen wird.

Untersuchung auf optische Aktivität.

Die vorher erwähnten wasserhellen Fraktionen wurden auch auf optische Aktivität untersucht. Anfangs war keine Drehung zu konstatieren; bei einem wiederholten Versuch zeigte die Fraktion 277—283° C eine ganz geringe Drehung, die etwa 0,7° (im 20 cm-Rohr) betrug. Dass eine optische Drehung überhaupt vorhanden ist, war somit erwiesen.

Die optische Aktivität ist nach Engler der wesentliche Punkt zu der Begründung, dass das Erdöl auf organischem Wege entstanden sei. Sie ist dem Cholesterin, den Proteinstoffen, Harzen etc. zuzuschreiben, während sie nach Rakusin auf die Naphthensäuren zurückzuführen ist.

Von Interesse erscheint R. Albrechts Arbeit (Dissertation, Karlsruhe 1907), in welcher die optische Aktivität weder den Naphthensäuren, noch schwefelhaltigen Substanzen zugeschrieben wird; nach ihm wird sie nur durch Cholesterinderivat bedingt. Die untersuchten Naphthensäuren zeigten (jedenfalls schwach) die Cholesterinreaktion (mit $CCl_3 \cdot COOH$), doch vermögen, wie Charitschkoff[13] gezeigt hat, auch andere Verbindungen diese Reaktion zu geben.

Verhalten der Säuren beim Destillieren.

Da die Naphthensäuren nicht ohne Zersetzung destillierbar sind, so nahm ich Anlass, auf diesen Punkt weiter einzugehen. Im Gegensatz zu obiger Bemerkung behauptet Lidoff[14], dass die aus kaukasischem Erdöl isolierten Naphthensäuren ohne Zersetzung destilliert werden können. Für meine Versuche habe ich einen gewöhnlichen Fraktionierkolben verwandt; die Destillation wurde nach der Englerschen[15] Methode ausgeführt (sobald die obere Grenztemperatur der Fraktion erreicht war, entfernte ich die Flamme, bis das Thermometer um einige Grade gesunken war und erhitzte dann wieder bis zu dem vorigen Grad).

Die Fraktionen wurden innerhalb der von Lidoff angegebenen Siedegrenzen aufgefangen und deren Acidität sofort bestimmt. Es ergaben sich nachfolgende Werte:

---

[13] Chem.-Ztg., 1907, p. 399.
[14] Rakusin, „Untersuchung des Erdöls", 1907, p. 171.
[15] Verhandl. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefleiss. Berlin 1887.

Tabelle 13.

Es wurden 50 g der Säure „E“ bei 719 mm Druck destillert.

Nr.	Fraktionen	Ausbeute	%	Ang. Subst. Säurezahl best.	Verbraucht $^1/_{10}$ n KOH	Säurezahl	Spez. Gew.
1	120—180° C.	2 g	4	—	—	—	—
2	180—220° C.	2 „	4	0,2128 g	6,4 cm³	162	—
3	220—250° C.	3,5 „	7	0,3925 „	12,1 „	172	—
4	250 270° C.	9 „	18	0,2724 „	12,8 „	263	$0{,}976^{18}$
5	270—290° C.	19 „	38	0,3656 „	19,1 „	292	$0{,}981^{18}$
6	290—320° C.	11 „	22	0,3131 „	13,7 „	244	$0{,}986^{18}$
7	320—360° C.	3 „	6	0,134 „	1,5 „	62	—
8	über 360° C. (dunkel)	2 „	4	0,112 „ (titriert mit Alkaliblau) 6 b	0,3 „	15	—

Der Unterschied zwischen den von mir und Lidoff erhaltenen Resultaten besteht darin, dass bei den Naphthensäuren „E“ das Maximum an Acidität und Ausbeute bei der zwischen 270—290° C siedenden Fraktionen liegt, bei Lidoff ist dagegen das Maximum der Ausbeute bei der gleichen Fraktion. Daraus ist ersichtlich, dass in der Fraktion Nr. 5 (270–290° C) die reinsten Naphthensäuren vorhanden sind.

Um Beziehungen zwischen der Zersetzlichkeit und Destillation vollständig zu bestätigen, wurde noch eine Portion derselben Säuren „E“ einer doppelten Destillation unterworfen. Tatsächlich liegen die Verhältnisse zwischen Dampfdruck und Temperatur nicht so einfach, um die interessante Beobachtung, die Lidoff machte, ohne Experimente beurteilen zu können.

Am zweckmässigsten erschien es mir unter diesen Umständen, eine zweite Materialprobe zunächst durch fraktionierte Vakuumdestillation in mehrere Fraktionen zu zerlegen. Die unter diesen Umständen angesammelten Bestandteile sind innerhalb gewisser Grenzen ganz geeignet, um durch sorgfältige Titration ihre Natur kundzugeben; sodann wurden dieselben Fraktionen unter gewöhnlichem Druck abermals abdestilliert und wiederum ihre Acidität bestimmt. Wenn die Säurezahl bei vergleichenden Beispielen derselben Fraktionen abnorm ist, so ist es ersichtlich, dass die allgemeine Ansicht über die Zersetzbarkeit der Säuren auch bestätigt wird.

Ein interessantes Bild erhält man, wenn man die Resultate beider Destillationen in einer Tabelle zusammenstellt; dies hat ausserdem den Vorteil einer grösseren Uebersichtlichkeit.

Tabelle 14.

← Vakuum →						← atm. Druck →						
Nr.	Temperatur	Druck	Erhaltene Menge in %	Zur Bestimmung der Acidität		Temperatur bei gewöhnlichem Druck	Erhaltene Ausbeute in %	Bestimmung der Acidität		Acidität		Differenz
				Ang. Subst.	Verbr. 1/10 n KOH			Ang. Subst.	Verbr. 1/10 n KOH	Vakuum	gew. Druck	
I	bis 180° C.	58 mm	15,5	0,1371 g	5,2 cm³	bis 257° C.	11,1	0,1211 g	4,4 cm³	212	203	9
II	180—190° C.	58 mm	17,7	0,1647 g	8,7 „	257—270° C.	14,1	0,2509 g	12,5 „	294	278	16
III	190—205° C.	54 mm	37,7	0,1099 g	5,9 „	270—292° C.	31,1	0,1219 g	6,4 „	301	294	7
IV	205—215° C.	51 mm	15,5	0,2002 g	9,8 „	292—312° C.	11,1	0,1550 g	7,4 „	274	267	10
V	über 215° C.	48 mm	4,4	0,1185 g	5,0 „	—	—	—	—	236	—	—
VI	Rückstand	—	9,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Aus der Tabelle geht hervor:

a) Von den bei der Destillation des Gemenges im Vakuum aufgefangenen Quantitäten stellt das Maximum an Säurezahl und Ausbeute die Fraktion Nr. III dar, welche unter gewöhnlichem Druck der Siedetemperatur von 270—292° C entspricht.

b) Die Spalte der Acidität lässt erkennen, dass die unter Vakuum erhaltenen Fraktionen eine höhere Säurezahl zeigen, was darauf hinweist, dass die Zerlegung unter gewöhnlichem Druck weiter vor sich gegangen ist.

c) Aus dem Vergleich mit der vorangegangenen Tabelle ergibt sich der Schluss, dass es zweckmässiger und von grösserem Wert für die Technik ist, die Naphthensäuren zuerst einer Destillation unter vermindertem Druck zu unterwerfen und die auf diese Weise erhaltenen Produkte durch einfache fraktionierte Destillation zu trennen. Die Temperaturgrenzen, unter welchen die beschriebenen Fraktionen übergehen, liegen ausserordentlich nahe beieinander.

Lehrreicher für die Beurteilung der Zersetzung der Säuren sind die Resultate, die in den Spalten für die Aciditäten der beiden Tabellen angegeben wurden. In der Tabelle 13 zeigt sich das Abnehmen der Säurezahl gegenüber der zweiten Spalte in Tabelle 14, deren Angaben sich auf die bei gewöhnlichem Druck überdestillierten Fraktionen beziehen.

Will man einen allgemeinen und theoretischen Ueberblick über die Zahlen aus der Tabelle ziehen, so ist ersichtlich, dass, je höher der Siedepunkt einer Fraktion liegt, desto grösser die Säurezahldifferenz der im Vakuum und unter gewöhnlichem Druck destillierten Fraktionen ist. Das beweist erstens, dass diese Säuren das allgemeine Gesetz kundgeben, dass mit der Zunahme des Molekulargewichtes auch die Zersetzbarkeit der Destillationsprodukte unter gewöhnlichem Druck zunimmt.

Nachweis der gesättigten Natur der Naphthensäuren.

Während ungesättigte Säuren, z. B. die Oelsäure, bei längerer Berührung mit der Luft an Gewicht zunehmen, verhalten sich die Naphthensäuren, wenn man sie der Luft aussetzt, ziemlich beständig.

3,8577 g von den Säuren „E" wurden in einem Uhrglas mit Aluminiumstaub überschichtet und aufbewahrt. Das Gemisch liess ich 55 Tage lang (vor Staub und Feuchtigkeit geschützt) stehen. Nach der abgelaufenen Zeit betrug die Säuremenge 3,7533 g, was einer Abnahme von 0,1044 g oder 2,71% entspricht.

Eine andere Säureprobe, die sich als ganz rein erwies und die zwischen 160—180° C bei 11 mm Druck siedete, verhielt sich, der Luft ausgesetzt, noch konstanter.

1,971 g Säureprobe nahmen nach 40 Tagen um 0,0021 g ab, was einem Verluste von 0,1% gleichkommt. Es war eine gleichmässige Gewichtsabnahme wahrzunehmen, denn nach 65 Tagen betrug sie 0,8%.

Ungesättigte Verbindungen scheinen besonders in der zweiten Säureprobe nicht vorhanden zu sein, da sonst die von Lidoff[16] angegebene Abnahme von 11,2%, wie auch die der ersten Säureprobe „E" abnorm ist; daraus ist zu ersehen, dass Verunreinigungen (niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe) die grosse Abnahme verursacht haben.

II. Untersuchung der Naphthensäuren „B."

Als Ausgangsmaterial für die eingehende Untersuchung der Naphthensäuren „B" dienten Abfallaugen, welche ich selbst in der Raffinerie zu Bègles (Frankreich) während meiner Praxis in den Sommerferien 1909 gewonnen und gereinigt habe.

Die aus dem rumänischen Leuchtöl beim Raffinieren durch Laugen entstandenen Natronabfälle (Natronseife, 0,5% des gesamten Leuchtöls) stellen eine dicke, zähe, rotbraungefärbte Masse dar, welche reichliche Mengen von Kohlenwasserstoffen enthält.

Nachdem der Ueberschuss von Leuchtöl durch Filtration entfernt war, wurde die Seife, da sie noch reichliche Mengen von Kohlenwasserstoffen enthielt, in destilliertem Wasser gelöst, auf ein siedendes Wasserbad 50—60 Stunden lang gestellt und die abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe mittels eines feinen Hebers abgeschöpft. Die Natronseife wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die freien Säuren im Scheidetrichter getrennt und die Naphthensäuren wiederum

[16] Journ. russ. phys.-chem. Ges., 30 [1898], p. 224.

mit konzentrierter Lauge (20 Bè) behandelt, Wasser beigefügt und weiter auf dem kochenden Wasserbad 50 Stunden lang erhitzt etc. Diese Operationen wiederholte ich so lange, bis keine Kohlenwasserstoffschicht sich mehr ausschied. Das Aussalzen erschien mir als unnötig, da es, wie schon F. Schültz[17] zeigte, von nachteiligen Folgen begleitet ist.

Nach diesem Verfahren, welches von Aschan[18] empfohlen wurde, habe ich mehr oder weniger die Naphthensäuren von indifferenten Bestandteilen befreit und die rohen Säuren einer unter vermindertem Druck ausgeführten Destillation unterworfen, wobei alle Destillate bis 200° gewöhnlichem Druck entsprechend (da sie noch Kohlenwasserstoffe enthielten) vernachlässigt wurden. Da diese Säuren zu wissenschaftlichen Untersuchungen und für präparative Zwecke dienen sollten und die Gefahr nahelag, dass noch Kohlenwasserstoffe darin vorhanden seien, habe ich in mehreren Portionen das ganze Destillat (23 Kilo Naphthensäuren) mit 15prozentiger Natronlauge behandelt, 8 Tage lang stehen gelassen und die obere Schicht, welche die Hälfte des Ganzen ausmachte und welche aus unverseifbaren säurehaltigen Produkten und Kohlenwasserstoffen bestand, abgehoben. Der übrige Teil wurde mit verdünnter Säure zersetzt, von der Säure durch Waschen mit destilliertem Wasser befreit und mit Mühe erst im Vakuum auf dem Wasserbade mit kalziniertem Glaubersalz vom Wasser befreit.

Die auf diese Weise isolierten Naphthensäuren, die eine Garantie für die Reinheit des Materials boten, betrugen 7 kg, die für meine Zwecke hinreichend waren (aus 23 kg ursprünglichen Säuren).

Ich habe durch quantitative Versuche im 1. Kap. der vorliegenden Arbeit nachgewiesen, dass die Naphthensäuren bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck allenfalls zersetzt werden können.

Es schien mir infolgedessen notwendig, die Destillation im evakuierten Raum auszuführen, was durch eine kontinuierliche und fraktionierte Destillation möglich war. Der mit dem langen Aufsatz versehene Apparat, in dessen seitlichem Doppelschenkel Glasröhren angebracht wurden, wirkte im wesentlichen fraktionierend. Der Druck wurde möglichst konstant gehalten.

Als die Temperatur von 155° C bei 11 mm erreicht war,

[17] Schültz (Chem.-Ztg., 32, p. 596).
[18] B., 23, p. 867.

wurde die Destillation abgestellt. Die in der Kupferbirne zurückgebliebenen Säuren, welche die Hauptmenge ausmachten, wurden unter vermindertem Druck weiter abdestilliert. Sie gingen zwischen 155—185° bei 11 mm Druck über.

Die Fraktion bis 155° war gelblich, wasserhell und zeigte starkes Lichtbrechungsvermögen $n_D = 1{,}4591$ bei 25° oder 55 Skalenteile beim Butyrorefraktometer.

Die Fraktion 155—185° bei 11 mm Druck stellte ein goldgelbes, dickflüssiges Oel dar mit einem grösseren Brechungsindex von $n_D = 1{,}4672$ bei 25° oder 62 Skalenteile.

Die Jodzahl zeigte, dass die erste Fraktion noch verunreinigt war; jedoch viel geringer als die vom Geologischen Institute mir überwiesene Säure „E".

Zwei Bestimmungen nach Wij ergaben folgende Zahlen:

	Fraktion bis 155° C (11 mm Druck)	155—185° C.
Angewandte Substanz	1,9945 g	1,379 g
Verwendete Jodlösung	10,0 ccm	10,0 ccm
Verbraucht f. d. bl. Vers.	15,5 „	15,5 „ Thiosulf.
Zurücktitriert	9,7 „	13,8 „ „
Das absorb. Jod entspricht	5,8 „	1,7 „ „
Mithin entspr. 5,8 ccm Th.	0,0927 g J.	0,027 g Jod
Demnach beträgt die J.-Z.	**4,65**	**1,97**

Um ein ungefähres Bild der quantitativen Zusammensetzung der gereinigten Säuren zu erhalten, wurde eine Probe von 930 g bei 11 mm Druck destilliert. Die Siede- und Mengeverhältnisse sowie auch andere Konstanten sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Tabelle 15.

Spez. Gewicht $D_4^{18} = 0{,}9751$

Nr.	Temperatur bei 11 mm	Ausbeute in %	Säurezahl	Farbe	n_D bei 25°	Jodzahl n. Wij	Spez. Gew.	Anmerkungen
1	bis 155° C.	45,1	267	klar goldgelb	1,4591	4,65	$0{,}936^{18}$	entsp. b. gew. Druck bis 253° C.
2	155—185° C.	44,5	294	schwarz-braun	1,4672	1,97	0,9847	253—289° C.
3	Rückstand	10,4	—	—	—	—	D>i	—

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass die Destillate nicht mehr den früheren unangenehmen Geruch besassen, sondern

einen an Holzteeröl erinnernden. Die Gase, die bei Destillationsversuchen unter gewöhnlichem Druck entstehen, haben einen stechenden Geruch; ihre physiologische Wirkung ist individuell: bei meinen Kollegen haben sie Kopfweh und Uebelkeit hervorgerufen.

Der bei der Destillation bleibende Rückstand betrug über 10% der gesamten Menge und stellte eine dickflüssige, tiefdunkel gefärbte Masse dar, die beim Abkühlen halbfest erstarrte. 100 g des Rückstandes ergaben, mit 250 g Ligroin extrahiert, nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bis 88 g Flüssigkeit, die im Vakuum über 188° C bei 11 mm Druck destillierte; in dem erhaltenen Rückstand wurde noch Natrium nachgewiesen.

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass der Rückstand, mit Bleiglätte erhitzt, eine feste, spröde, glänzende Masse bildet.

Verarbeitungsweise der beiden Fraktionen.

Die niedrigsiedenden Naphthensäuren, deren Vorkommen und Derivate schon längst von russischen Forschern im kaukasischen Erdöl festgestellt worden waren, mussten auch in meiner ersteren Fraktion (bis 155° bei 11 mm Atmosphärendruck) vorhanden sein, was aus dem Siedepunkt, Brechungsvermögen und dem spezifischen Gewicht ersichtlich war; durch Versuche gelang es mir tatsächlich, ihre Anwesenheit im rumänischen Erdöl nachzuweisen, wie im folgenden eingehender ausgeführt ist.

Die zwischen 155—185° C bei 11 mm Druck siedende Naphthensäurenfraktion, welche wegen einer gewissen Garantie für ihre Reinheit viel geeigneter für eine genauere Untersuchung ihrer Bestandteile war, hat mich veranlasst, die höhersiedenden Säuren, die bisher überhaupt nicht oder sehr wenig in ähnlicher Menge und Reinheit erhalten worden waren, eingehender zu untersuchen.

Verarbeitung der ersten Fraktion (bis 155° C bei 11 mm).

Zur Trennung der Flüssigkeitsgemische ist, wenn keine Reagentien bekannt sind, die fraktionierte Destillation die zweckmässigste Scheidungsart.

Die Destillate sind, wie im ersten Teil ausgeführt wurde, nicht unzersetzt unter gewöhnlichem Druck destillierbar. Die Destillation solcher hochsiedender Oele im Vakuum ist

mit Schwierigkeiten verbunden: Das Wechseln der Siedegefässe bei den immer kleiner werdenden Fraktionen hat grosse Schwankungen in der Siedetemperatur zur Folge. — Ferner haben die komplizierteren Vorlagen, die Angreifbarkeit der Gummistöpsel durch die Naphthensäuredämpfe und auch andere Umstände mich gezwungen, die Trennung unter gewöhnlichem Druck auf einem anderen Wege durchzuführen

Da die niedrigsiedenden Methylester bei gewöhnlichen Druck unzersetzt destillieren, so habe ich 620 g Naphthensäuren mit 1000 g Methylalkohol Kahlbaum I und mittels Schwefelsäure (350 g) als Kondensationsmittel nach der im ersten Kapitel schon angegebenen Weise esterifiziert. Die Ausbeute des gewaschenen und gereinigten Methylesters betrug 641 g (vom spez. Gewicht 0,922 bei 18°), was eine fast theoretische Ausbeute bedeutete.

Es war klar, dass zur Isolierung der verschiedenen Homologe, die in den gewonnenen Estern vorhanden sind, nur die stiefmütterlich fraktionierte Destillation als Trennungsmethode anzuwenden war, da es bis jetzt noch nicht auf chemischem Wege gelungen ist, „diese Säuren voneinander zu trennen".

Da der Siedepunkt dieser Produkte unter gewöhnlichem Druck ziemlich hoch lag, habe ich mich einer speziellen Vorrichtung bedient, um die Wärme auch im Le Belschen Aufsatz hoch zu halten. Am zweckmässigsten erreicht man das, wenn man die Aussenseite des Deflegmators dicht mit Asbestpapier umwickelt, dann mit mehreren Asbestplatten umbindet und das Ganze mit einem Schottkolben befestigt, dessen Hals ebenfalls mit Asbest umgeben ist. Ich verwende für alle meine genaueren Untersuchungen Jenaer Schottkolben als Siedegefässe, die sich ausgezeichnet bewährten; es ist mir nie vorgekommen, dass während des Siedens, selbst bei den höchsten Fraktionen, ein Schottkolben jemals gesprungen ist, obwohl ich sämtliche Destillationen mit freier Flamme ausführte. Die Geschwindigkeit der Destillation war durch die Flamme eines Brenners reguliert, die vor Zug geschützt war.

Die Estergemische verhalten sich wie Leuchtöl[19] oder Teer[20] die durch eine wiederholte fraktionierte Destillation sich fast ganz in einheitliche Produkte trennen lassen. Bött-

[19] Poni (Analele academiei române, 1902).
[20] G. Schültz und Würth (Journ. für Gasbeleuchtung. Sonderabdruck 1905).

cher und Krämer[21] haben schon die Beziehungen des Erdöls zu den Kohlenwasserstoffen des Braun- und Steinkohlenteers behandelt und auch über Naphthensäuren ausführlich berichtet.

Der Umstand, dass die Naphthensäureester nie in reinem Zustande erhalten werden, wird nicht nur dadurch bedingt, dass Kohlenwasserstoffe und sogar Fettsäuren vorhanden sind, wie schon Markownikoff[22], Aschan und Zaloziecki gezeigt haben, sondern hat auch darin seinen Grund, dass es durch die fraktionierte Destillation mit den besten Fraktionierapparaten nicht gelingen wird, die homologen Glieder voneinander zu trennen.

Das erklärt sich daraus, dass die Siedepunkte derselben nahe beieinander liegen, so dass die Dämpfe der schwerflüchtigen Fraktionen mit denen der leichter flüchtigen gemischt werden. Darüber schreibt Poni[23]: „La méthode des distillations fractionées ne nous permet pas de séparer à l'état de parfaite pureté les différents composés du pétrole, même quand on emploie les appareils distillatoires les plus pérfectionés et qu'on prend le plus grand soin, dans l'éxécution de l'opération." —

Ein lehrreiches Beispiel dafür gibt uns Markownikoff[24], welcher den Ester der Octonaphthensäure durch wiederholt fraktionierte Destillation mit konstantem Siedepunkt erhielt; die nach der Verseifung erhaltene entsprechende Naphthensäure hatte einen Siedepunkt, welcher innerhalb 20 Temperaturgraden schwankte, obwohl der Ester einen konstanten Siedepunkt zeigte.

Mit Recht schreibt Poni: „. . . qu'il y a des chimistes qui ont redistillé quarante fois la même portion sans réussir a obtenir un produit pur."

Aus diesen Gründen war ich genötigt, die fraktionierte Destillation mit einem guten Aufsatz auszuführen. Mangels eines Joungschen oder eines von Poni angewandten Aufsatzes habe ich, wie schon oben erwähnt, einen dreikugeligen, 40 cm langen Le Bel-Henningerschen Aufsatz dazu benützt. Da die obere Kugel 4 cm hoch mit Glasperlen gefüllt und die übrigen zwei Kugeln mit Platindrahtnetzen ver-

---

[21] Ber. d. d. chem. Ges., 20, p. 595.
[22] Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., 1893, p. 654.
[23] Moniteur du pétrole roumain, 1902, p. 533.
[24] Journ. russ. phys.-chem., 1898, p. 646.

sehen waren, konnte dieser Dephlegmator als zuverlässig erachtet werden.

Was die Ausführung der wiederholten fraktionierten Destillation betrifft, ist zu erwähnen, dass das Estergemisch anfangs in Fraktionen von grösseren Temperaturintervallen zerlegt wurde. Bei jeder zweiten Destillation wurde die erste Fraktion bis zu ihrer oberen Siedegrenze destilliert, sodann wurde die nächste Fraktion zugegeben und ebenfalls bis zu ihrer oberen Grenze destilliert und so verfuhr ich weiter. Als Kühlapparat bediente ich mich, trotz der hohen Siedepunkte der Destillate, eines grossen Liebigschen Kühlers. Im übrigen richtete ich die Destillationsgeschwindigkeit nach der von Engler angegebenen Vorschrift ein. Als Thermometer benutzte ich ein solches mit verstellbarer Skala, so dass es immer auf den Normaldruck bezogen war; der Quecksilberfaden stand stets in Dampf.

Die ersten Tropfen bei der ersten Destillation fingen bei 158° C an überzugehen. Das bei der zweiten Destillation übergegangene erste Destillat begann schon bei 154° C zu sieden und bei der siebenten Destillation gingen die ersten Bestandteile erst bei 128° C über.

Bei der ersten Destillation ergaben sich folgende Fraktionen:

I.	Fraktion	158—170° C	98 g
II.	„	170—180° C	32 g
III.	„	180—190° C	135 g
IV.	„	190—200° C	48 g
V.	„	200—210° C	53 g
VI.	„	210—220° C	148 g

Durch eine Reihe von 7 zeitraubenden und mit Materialverlusten verbundenen systematischen Fraktionierungen liessen sich die Hauptbestandteile anreichern, wobei die in der Literatur angegebenen Siedepunkte des Hexa-, Hepta- und Octonaphthencarbonsäuremethylesters als Anhaltspunkte dienten.

Die Mengenverhältnisse waren schliesslich folgende:

I.	Siedepunkt	163—168° C	18 g
II.	„	188—193° C	64 g
III.	„	210—215° C	89 g

Destillate, die nach diesen Temperaturgrenzen übergingen, habe ich der anderen Fraktion mit höheren Siede-

grenzen zugegeben, welche die höheren Naphthensäuremethylester enthielt.

Sämtliche Destillate stellten wasserklare, stark lichtbrechende, ziemlich leichtflüssige, angenehm riechende Flüssigkeiten dar, welche bei den weiteren Analysenergebnissen meine Vermutungen, dass ich es mit C_6-, C_7- und C_8-Säuren zu tun habe, bestätigten.

Bei sämtlichen Destillationen blieb im Kolben ein beträchtlicher teeriger Rückstand und zwar desto mehr, je länger die Fraktionierung dauerte.

Verarbeitung der zweiten Fraktion (155—185° bei 11 mm).

Zur Isolierung der verschiedenen Homologe, die in diesem Gemische vorhanden sind und welche den wichtigsten Anteil der Naphthensäuren ausmachen, war ich gezwungen, wieder denselben wie oben beschriebenen, zeitraubenden Gang zur Trennung anzuwenden.

Aus einem Gemische von 1,5 kg Naphthensäuren, 3 Liter Methylalkohol (Kahlbaum I) und 700 ccm konzentrierter Schwefelsäure (Kondensationsmittel) erhielt ich ein Gemisch von Naphthensäureestern (spez. Gewicht 0,9411 bei 20°) von 1,572 kg Gewicht.

Bei der fraktionierten Destillation, die unter denselben Bedingungen, wie oben ausgeführt wurde, erhielt ich Produkte, die innerhalb grossen Temperaturgrenzen übergingen.

Die Resultate der fraktionierten Destillation finden sich in nachstehender Tabelle verzeichnet. Aus den angegebenen Zahlen lässt sich klar die Anhäufung der Destillate bei verschiedenen Siedepunkten beobachten. Leider mangelte es mir an Zeit, diese Versuche bei der gesamten Menge der Naphthensäuren durchzuführen, um diese Ergebnisse noch auffälliger hervorzuheben.

Anfangs wurden neun Fraktionen (davon fünf grosse: 220—225° C, 225—230° C, 230—235° C, 235—240° C und 240—245° C) aufgefangen; die letzten vier, welche die höheren Naphthensäureester darstellen, wurden nicht näher untersucht. In den ersten Hauptfraktionen der Naphthensäureester waren der Lage der Siedepunkte nach, Naphthensäuren zu vermuten, die aus C_9-, C_{10}-, C_{11} und C_{12}-Kohlenstoffatomen bestanden.

Wenn man jedoch berücksichtigt, dass bei jeder Destilla-

tion der Siedepunkt um etwa 3° nach unten sich verschiebt, ist die Vermutung naheliegend, dass auch noch niedriger siedende Säuren vorhanden sind.

Tatsächlich zeigte sich, dass bei der sechsten Destillation die Fraktion bei 210—215° C (53 g) zu sieden begann, bis schliesslich bei der neunten Destillation die Fraktionsanteile konstant zwischen den Temperaturgrenzen 206—245° C siedeten.

Die Siede- und Mengeverhältnisse der 1572 g Ester im Verlaufe der ganzen Destillation waren folgende:

Tabelle 16.

Nr.	Temperatur	II. Frakt.	IV. Frakt.	VI. Frakt.	IX. Frakt.	Anmerkgn.
1	206—210° C.	—	—	—	18 g	Hg-Faden
2	210—215° C.	—	—	53 g	78 „	g. i. D.
3	215—220° C.	—	68 g	35 „	32 „	
4	220—225° C.	134 g	156 „	198 „	212 „	
5	225—230° C.	281 „	286 „	268 „	238 „	
6	230—235° C.	337 „	342 „	237 „	187 „	
7	235—240° C.	303 „	286 „	244 „	123 „	
8	240—245° C.	143 „	134 „	97 „	68 „	
9	245—250° C.	97 „	—	—	—	
10	250—255° C.	49 „	—	—	—	
11	255—260° C.	39 „	—	—	—	
12	260—268° C.	32 „	—	—	—	

Das Destillat 210—215° C wurde dem Anteile mit demselben Siedepunkt aus der ersten Fraktion der Naphthensäureester (Säure, die bis 155° C bei 11 mm siedete) zugefügt, denn die Uebereinstimmung in den Ergebnissen der Analyse des spez. Gewichtes und des Brechungsindexes wiesen darauf hin, dass ich vollkommen identische Produkte in Händen hatte.

Von den sechs übrigen Fraktionen wurden die in den Klammern angeführten (4, 5, 6, 7 und 8) zur weiteren Reinigung einer nochmaligen Fraktionierung unterworfen und dann erst zur Untersuchung verwendet.

Fraglich waren die Fraktionsanteile 5, 6, 7 und 8, da darüber nicht oder nur spärliche Angaben in der Literatur vorhanden sind. Da diese Fraktionen ganz konstante Siedepunkte hatten und einen grossen Prozentgehalt der ursprünglichen Ester ausmachten, lag die Vermutung nahe, dass neue Naphthensäureester vorlagen.

Sowohl die in Frage stehenden Fraktionen als auch die auffallenden, in der Literatur schon bekannten, wurden in der Folge weiter untersucht und die Ergebnisse davon für jede Fraktion speziell ausgeführt.

Nachweis des Hexanaphthencarbonsäuremethylesters ($C_6H_{11}COOCH_3$).

Es sei bemerkt, dass ich beabsichtigte, nur die höheren Naphthensäuren zu isolieren. Da jedoch bisher die niedrigsiedenden Naphthensäuren nur aus dem kaukasischen Petroleum erhalten wurden, so schien es mir von Interesse, sie auch im rumänischen Erdöl auf Grund der chemischen und physikalischen Konstanten nachzuweisen.

Aschan[25] hat gefunden, dass die zwischen 165,5—167,5° (cor.) siedende Methylesterfraktion, die aus den kaukasischen Naphthensäuren isoliert wurde, aus Hexanaphthencarbonsäuremethylester besteht.

Ich versuchte nun nachzuweisen, ob ein solcher Körper auch in meiner Fraktion vorhanden sei.

Die Menge von 18 g des zwischen 163—168° C siedenden Destillates wurde einer zweimaligen Destillation unterworfen, wobei sich mit Sicherheit konstatieren liess, dass hier in der Tat der Methylester der Hexanaphthencarbonsäure vorliegt.

Die Schwierigkeit der Diagnostizierung besteht nur darin, dass aus den ersten Fraktionen infolge der Anwesenheit von Spuren von Kohlenwasserstoffen der Ester sehr schwierig rein zu erhalten ist.

Nachdem das Destillat nach Vornahme einer wiederholten Destillation und nach Entfernung des Vor- und Nachlaufes eingeengt war, lag der Siedepunkt zwischen 163—166° C (bei 720 mm); das spez. Gewicht wurde zu 0,9063 bei 20° C gefunden. Der Ester, welcher analysiert wurde, ergab folgende Werte: 0,1568 g Substanz lieferten 0,3926 g CO_2 und 0,1493 g H_2O.

Für $C_6H_{11}COOH_3$	berechnet:	gefunden:
	C = 68,19%	68,29%
	H = 9,85%	9,97%

Dass die erhaltene Flüssigkeit wirklich den Ester ($C_6H_{11}COOCH_3$) vorstellte, konnte ausserdem noch durch die Bestimmung des Brechungsvermögens erkannt werden.

---

[25] B., 23, 867 [1890].

Einen vergleichenden Wert für meine Bestimmung hätte noch der Brechungsindex gehabt, wenn auch Aschan ihn angegeben hätte. Wallach u. a. haben schon längst zur Bestätigung und Erhärtung chemischer Befunde die grosse Bedeutung der Molekularrefraktion betont. Der von mir bestimmte Refraktionsindex beim Butyrorefraktometer zeigte 25,5 Skalenteile bei 25° C, was gleich 1,4418 ist.

Durch Verseifen des Esters mittels Natriumalkoholates am Rückflusskühler wurde die Säure erhalten. Ich verfuhr dabei folgendermassen:

15 g Ester wurden mit der doppelt berechneten Menge Natriumaethylat (1 ccm Natriumalkoholat enthielt 0,25 g Natriumhydroxyd) gemischt und auf dem kochenden Wasserbade am Rückflusskühler 5—6 Stunden lang erhitzt. Nach der Verseifung bildete das Ganze eine schmierige, gelblich gefärbte Masse. Zur Zersetzung der Seife wurde verdünnte Schwefelsäure zugegeben, der Alkohol auf dem Wasserbad entfernt und die freie Naphthensäure aus der sauren Lösung extrahiert. Die Feuchtigkeit wurde dadurch entfernt, dass die Säure unter vermindertem Druck gesetzt, auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt wurde.

Die auf diese Weise gereinigte Säure stellte ein dickes, farbloses, etwas nach Holzteer riechendes Oel dar. Das spezifische Gewicht wurde mit der Kapillarpipette bestimmt und zu 0,9513 und 0,9509 gefunden. Die Säure siedete zwischen 216—220° C bei 720 mm Druck.

Aschan gibt für diese Säure den Siedepunkt 215—217°C bei 760 mm und das spez. Gewicht 0,95025 bei 18° C an.

Das erhaltene Produkt wurde analysiert und ergab folgende Werte: 0,2431 g Substanz lieferten 0,5834 g Kohlensäure und 0,1986 g H_2O.

Für $C_6H_{11}COOH$	berechnet:	gefunden:
	C = 65,62%	65,45%
	H = 9,37%	9,83%

Eine einfache Methode, um das Molekulargewicht von Säuren zu bestimmen, besteht bekanntlich in der Silbersalzmethode, weil sich die Silbersalze aus den Lösungen der Alkalisalze durch Silbernitratlösung leicht fällen lassen.

Zu diesem Zwecke wurden 3 g der Säure in Ammoniakwasser aufgelöst und fraktionsweise mit Silbernitratlösung ausgefällt. Der zunächst entstandene weisse käsige Niederschlag wurde unter Anwendung einer Saugpumpe rasch abfiltriert,

da sonst grosse Verluste, besonders bei dieser niedrigen Naphthensäure entstehen, da das Silbersalz verhältnismässig leicht löslich und infolgedessen wiederholtes Auswaschen nicht statthaft ist.

Zum Filtrat wurden wiederum ein paar Tropfen Silberlösung gegeben usw. bis keine Fällung mehr entstand. Die erhaltenen Fällungen wurden zwischen Filtrierpapier möglichst rasch ausgepresst und im evakuierten Exsikkator im dunkeln, da das Silbersalz der Naphthensäure lichtempfindlich ist, getrocknet, worauf ich nach 4—5wöchigem Stehenlassen durch vorsichtiges Glühen bis zum konstanten Gewicht den Gehalt der einzelnen Fällungen an reinem Silber bestimmte.

Zwei Analysen ergaben folgende Werte:

I. 0,2381 g Silbersalz lieferten 0,1061 g Silber
II. 0,1881 g „ „ 0,0846 g „

Für $C_6H_{11}COOAg$	berechnet:	gefunden:
	Ag = 45,96%	I. 44,68%
		II. 45,10%

Die zu niedrigen Resultate sind höchstwahrscheinlich auf die Anwesenheit von Spuren von Fettsäuren oder höhersiedende Naphthensäuren zurückzuführen, deren Silbergehalt geringer ist (die nächsthöhere Säure $C_7H_{13}COOH$ hat einen Silbergehalt von 43,42% Ag).

Da es mir an ausreichendem Material fehlte, musste ich leider von einer weiteren Verarbeitung Abstand nehmen. Aus den erhaltenen Ergebnissen dieser Fraktion ergibt sich, dass das Destillat noch ziemlich unrein ist.

Da jedoch das spez. Gewicht, der Siedepunkt und die Werte für die Elementaranalysen den von Aschan angegebenen Zahlen sehr nahe kommen, so darf man wohl mit Sicherheit behaupten, dass meine Säure mit der von obenerwähntem Forscher gefundenen identisch ist[26].

Nachweis von Heptanaphthencarbonsäure ($C_7H_{13}COOH$).

Die Prüfung auf den Heptanaphthencarbonsäuremethylester wurde mit der vielfach rektifizierten Fraktion, die zwischen 188—193° C siedet, vorgenommen.

Infolge der grösseren Menge (64 g), welche mir von die-

[26] B., 24, p. 2710 [1891].

ser Fraktion zur Verfügung stand, konnten eingehendere Versuche ausgeführt werden.

Der Siedepunkt des Methylesters der Säure $C_7H_{13}COOH$ war von Aschan und Markownikoff angegeben worden. Sie isolierten die Heptanaphthencarbonsäure aus den Abfallaugen der Bakuer Kerosinfabriken[27].

Der bei der Auffindung der Säure in grosser Menge dargestellte Ester wurde nach zweimaliger Rektifikation soweit eingeengt, dass er bei 188—192° C scharf siedete. Stets war es nötig, den Ester (später auch die Säure selbst) sorgfältig im Vakuum überzudestillieren, da die Oele unter gewöhnlichem Druck sich etwas zersetzen. Dabei geht zwar Substanz verloren, doch erwies sich das Produkt immer als genügend analysenrein.

Die Analyse des Esters lieferte folgende Werte: 0,271 g Substanz ergaben 0,5521 g CO_2 und 0,2021 g H_2O.

Für $C_7H_{13}COOCH_3$	berechnet:	gefunden:
	C = 69,29%	69,34%
	H = 10,25%	10,42%

Freilich ist durch die Analyse des Esters noch nicht erwiesen, ob ich es mit der von Aschan und Markownikoff isolierten Substanz zu tun habe; zuverlässiger hiefür sind die Angaben der physikalischen Konstanten der Säure und deren Derivate.

Der so erhaltene Ester hatte ein spez. Gewicht von 0,9163 bei 20° C und einen Brechungsexponenten von 1,4418 oder 26 Skalenteile bei 25° C.

Zur Gewinnung der Säure wurden 50 g Ester mit der doppelt berechneten Menge von Natriumalkoholat in derselben Weise wie in der obenerwähnten Fraktion verseift. Nach dem Abdunsten des Alkohols, dem Zersetzen der Seife mit Säure trocknete ich die mit Aether extrahierte Säure bei 70° im Vakuum 1—2 Stunden.

Die so erhaltene Säure (36 g) zeigte den Siedepunkt der Hauptmenge nach von 234—238° C bei 717 mm Atmosphärendruck (Quecksilberfaden in Dampf; Vorlauf 190—234° C 3 g; Hauptmenge 234—238° C 36 g und Nachlauf bis 240° C 1 g).

Die Elementaranalyse der Hauptmenge ergab folgende Werte: 0,1551 g Substanz lieferten 0,3875 g CO_2 und 0,1445 g H_2O.

---

[27] Journ. russ. phys.-chem. Ges., 19, p. 156 [1886].

Für $C_7H_{13}COOH$	berechnet:	gefunden:
	C = 67,6%	68,14%
	H = 9,8%	10,42%

Das spez. Gewicht betrug bei 20° C 0,9761 und der Brechungsexponent war gleich 1,4471 bei 20° C (mit Butyrorefraktrometer bestimmt; es zeigten sich 32,5 Skalenteile bei 25° C oder gleich 1,4465).

Die Bedeutung der Refraktion für die Ermittelung der Konstitution der Säure kann in diesem Fall praktischen Wert erlangen.

Nach den Versuchen von Brühl, Landolt, Conrady usw. ist bekannt, dass die Molekularrefraktion unabhängig von der Gruppierung der Atome ist; ferner ist dieselbe bei den ungesättigten Körpern grösser als der aus der Summe der Atome berechnete Wert; für jede doppelte Bindung des Kohlenstoffes beträgt der Ueberschuss zwei Einheiten.

Zur Berechnung der Werte für meine Ergebnisse, die in der Tabelle am Schlusse dieses Kapitels aufgeführt sind, habe ich folgende Zahlen[28] angenommen: C = 2,48; H = 1,04; O (in OH und in COC) = 1,58 und O (in CO) = 2,34.

Das aus diesen Werten erhaltene Molekularbrechungsvermögen betrug 38,2, was dem Wert aus der beobachteten Atom- (1,4471) und daraus nach der Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 38{,}81$ Molekularrefraktion nahekommt.

Der gesättigte Charakter der Säure wird dadurch bestätigt; die kleine Differenz der zwischen Theorie und Beobachtung gefundenen Zahlen (38,81 — 38,2 = **0,6**) wird durch Verunreinigungen bedingt, wie es stets bei Produkten, die auf solche Art erhalten werden, der Fall ist.

Aschan[29] gibt für den Siedepunkt der Heptanaphthencarbonsäure 237° C (cor.) an, das spez. Gewicht wurde zu 0,9855 bei 15° C und der Refraktionskoeffizient im Abbéschen Refraktometer im Natriumlicht zu 1,4486 gefunden. Das theoretische und praktische Molekularbrechungsvermögen stimmen bei ihm überein. Er fand 38,7 für beide.

Die Säure stellt ein wasserklares oder schwach gelblich gefärbtes, ziemlich leichtflüssiges Oel dar, welches mit Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton mischbar ist.

---

[28] Brühl (Phys.-Chemie, 7, p. 191).
[29] B., 24, p. 2710.

Seiner Beständigkeit gegen Brom und Baeyersches Reagens entsprechend, wird es einer gesättigten Reihe angehören, weil es in der Kälte von Brom kaum angegriffen wird, während beim Erwärmen erst nach mehr als einstündiger Einwirkung Bromwasserstoffsäure sich abspaltet; es entsteht also kein Additions-, sondern nur ein Substitutionsprodukt.

Einige quantitative Versuche zeigten, dass die Jodaddition nach der Methode von Hübl und Wij sehr gering ist. Aus den folgenden Resultaten lässt sich entnehmen, dass man es hier nicht mit ganz einheitlichen Substanzen zu tun hat und dass die kleinen Abweichungen nur fremden, ungesättigten Körpern zu verdanken sind, was auch durch Refraktionsbestimmung bestätigt wurde.

	nach Hübl:	nach Wij:
Angewandte Substanz	1,1852 g	1,0311 g
Verwendete Jodlösung	10,0 ccm	10,0 ccm
Verbraucht f. d. bl. Versuch	11,7 ccm	15,9 ccm Thiosulf.
Zurücktitriert	9,5 ccm	12,9 ccm „
1 ccm Thiosulfat entspricht	0,01583 g	0,01583 g Jod
Das absorbierte Jod entspricht	2,2 ccm	3,0 ccm Thiosulf.
Mithin entsprech. 2,2 bezw. 3,0	0,03482 g	0,04749 g Jod
Demnach beträgt die Jodzahl	**2,93**	**4,06**

Das Chlorid der Heptanaphthencarbonsäure ($C_7H_{13}COCl$).

Zuerst versuchte ich, das Chlorid mit Hilfe von Phosphortrichlorid zu erhalten. Trotz sorgfältigster Arbeit fand ich jedoch stets, dass die Einwirkung sehr träge stattfindet. Selbst ein Ueberschuss von Phosphortrichlorid (8 g Säure mit 10 g Phosphortrichlorid) hatte nur teilweise Bildung von Chlorid im Gefolge. Die Gewinnung der geringen Chloridmengen wurde noch dadurch erschwert, dass eine beträchtliche schmierige Masse von gelber Färbung zurückblieb, welche wahrscheinlich Leveriers[30] „gelbes Oxyd P_4O" darstellte.

Aus diesen Gründen habe ich diese Darstellung aufgegeben, um mittelst Phosphorpentachlorids und Thionylchlorids je nach den Umständen sämtliche Chloride herzustellen.

8 g der Säure wurden mit 13 g Phosphorpentachlorid

[30] Chem. News, 62, 191.

(etwas im Ueberschuss, theoretisch entsprechend 11,8 g) bei niedriger Temperatur zusammengebracht; die Reaktion verläuft ziemlich heftig unter starker Entweichung von Salzsäuregasen.

Das Gemisch von Säurechlorid und Phosphoroxychlorid, welche bei dem Verlaufe der Reaktion entsteht, habe ich im Vakuum durch fraktionierte Destillation getrennt. Da ein Ueberschuss von Pentachlorid zur Ueberführung der Säure in Chlorid angewendet wurde, habe ich dem zurückgebliebenen Destillate zur Bildung leichtflüchtigen Phosphortrichlorids etwas Phosphor zugefügt.

Das so erhaltene (6 g) Chlorid stellte anfangs eine farblose, stark rauchende Flüssigkeit dar, deren Geruch an die Chloride der aliphatischen Reihe erinnerte. Es war ziemlich beständig gegen Wasser und siedete unter gewöhnlichem Druck bei 194—198° C; mit der Zeit, selbst im zugeschmolzenen Gefäss, wurde es dunkelbraun. Auf der Haut ruft es Reizempfindung hervor.

Die titrimetrische Bestimmung des frisch hergestellten Chlorids ergab in saurer Lösung mit $^1/_{10}$ n Silbernitrat zu hohe Resultate (gefunden 22,72% Silber, während der Theorie 22,21% entsprechen). Da die Menge des übriggebliebenen Chlorids sehr gering war, konnte ich leider nicht das entsprechende Amid herstellen.

Das Amid ist von Aschan hergestellt und der Schmelzpunkt bei 132° C gefunden worden. Es stellte weisse, krystallisierte Platten dar, die aus dem Säurechlorid und Ammoniak hergestellt wurden. Das Chlorid hat nach ihm einen Siedepunkt von 193—195° C.

Das Amid versuchte ich auf anderem Wege zu erhalten; aus den restierenden 10 g Methylester der entsprechenden Säure habe ich 5 g Ester und ebensoviel konz. Ammoniak (20prozentig) in einem zugeschmolzenen Rohre zusammengebracht und bei 150° C 6 Stunden lang erhitzt. Der Versuch verlief negativ, da die Ausbeute so gering war, dass beim Abfiltrieren kaum 0,2 g Amid zurückblieb.

Auf die Darstellung von Derivaten, wie Salze etc. habe ich verzichtet, da das Material nicht ausreichte.

Ein Versuch, durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im zugeschmolzenen Rohre zu dem Kohlenwasserstoff zu gelangen, verlief ergebnislos.

Im übrigen verhält sich diese Säure analog den höheren Säuren; da sie mir in grossen Mengen zu Gebote standen,

gestatteten sie eine eingehendere Untersuchung dieser Körperklasse.

Die Ergebnisse, die ich bei Esterfraktion (188—192° C) gefunden habe, bestätigen, dass — abgesehen von den Abweichungen — ich es mit demselben Körper, den Aschan beschreibt, zu tun hatte.

Untersuchung der Fraktion 210—215° C.

Auch in dieser Fraktion beobachtete ich das Vorhandensein des Methylesters der Octonaphthencarbonsäure ($C_8H_{13}COOCH_3$), welche aus den vorhandenen Naphthensäuren des rumänischen Erdöls ebenfalls noch nicht isoliert wurde.

Das fast farblose, klare und angenehm riechende Destillat (167 g), welches aus den zwei vereinigten Flüssigkeiten bestand (aus dem Destillat I 89 g und II 78 g) stellte eine Flüssigkeit dar, die spezifisch leichter als Wasser war.

Wie die erste scharfe fraktionierte Destillation ergab, war das Produkt keineswegs einheitlich, da die Fraktion innerhalb 7° Temperaturgrenzen (209—216°) siedete.

Unverkennbar lässt sich auf das Vorherrschen der Fraktion 210—215° C in diesem Estergemenge schliessen. Bei einer Reihe von Refraktionierungen wurden der Vor- und Nachlauf vernachlässigt, während die Hauptfraktion des Esters, die zwischen 210 und 215° C konstant siedete, zur weiteren Untersuchung gebraucht wurde. Da die Quantität genügend gross war (132 g), so konnten die Ergebnisse bei der wiederholten Destillation genau ermittelt werden.

In seinem Verhalten zeigte der Ester eine Aehnlichkeit mit den oben beschriebenen und untersuchten Estern.

Er hat das spez. Gewicht von 0,9398 bei 20° C; der Brechungsindex wurde zu 1,4431 oder 27 Skalenteilen beim Butyrorefraktometer (bei 25°) gefunden. Die Jodzahlbestimmung nach Hübl ergab folgende Werte: 0,5758 g Ester absorbierten 0,00688 g Jod; demnach beträgt die Jodzahl 1,17 (jedes Mal unter denselben Bedingungen, d. h. nach einer Einwirkung von 24 Stunden; ferner wurde die Jodlösung während des Versuches fortwährend kontrolliert).

Aus der Abnahme der Jodzahl ist ersichtlich, dass die Fraktion ziemlich rein ist.

Die Analyse des rektifizierten Esters ergab folgendes: 0,1775 g Substanz ergaben 0,4565 g CO_2 und 0,1708 g H_2O.

Für $C_8H_{15}COOCH_3$	berechnet:	gefunden:
	C = 70,59%	70,15%
	H = 10,58%	10,76%

Die Verseifung des Destillates mit Natriumalkoholat ist in derselben Weise wie bei der schon vorher beschriebenen Estern ausgeführt worden.

Eine Destillation unter vermindertem Druck war mit grossen Verlusten verbunden; sie gab aber die Möglichkeit, völlig reine Säure zu erhalten.

Unter 110 mm Druck (Therm. i. D.) siedete die Hauptmenge der Säure bei 171—174° C. Bei der Destillation aus 80 g Destillat wurden folgende Mengen aufgefangen:

bis 171° C . . . 7,5 g (ester- u. wasserhaltig),
von 171—174° C . . . 53 g Säure (Hauptmenge),
„ 174—178° C . . . 3 g (Nachlauf),
über 178° C . . . blieb ein pechartiger Rückstand.

Die Destillation der Hauptmenge des Oeles wurde bei 719 mm Barometerstand und mit Normalthermometer, halb im Dampf, nochmals durchgeführt. Die Säure begann bei 248° C zu sieden und ging bei 252° ganz über.

Das spez. Gewicht wurde bei 20° C zu 0,9836 gefunden; der Brechungsexponent beträgt 1,4531 bei 20° C, woraus die Molekularrefraktion zu: $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{P}{d} = 42{,}85$ resultiert.

Bei der Anwendung der Brühlschen Zahlen für die Konstitutionselemente ergibt sich für die Formel $C_9H_{16}O_2$ das Molekularbrechungsvermögen 42,88. Die Differenz zwischen den beobachteten und theoretischen Werten beträgt also nur 0,03. Daraus geht hervor, dass die untersuchte Säure eine völlig hydrierte ist, was auch mit den Angaben von Aschan[31] übereinstimmt.

Ein interessanter Analogiefall ist übrigens auf einem naheliegenden Gebiet wahrgenommen worden, und zwar der, dass die beobachtete Jodzahl in Uebereinstimmung mit der Refraktion steht. Die Jodzahl nach Wij betrug 1,87, was auch durch die Refraktion bestätigt wird. Hierdurch ist nachgewiesen, dass ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die stets anwesend sind, diese physikalischen Abweichungen hervorrufen.

---

[31] Aschan (B., 24, p. 2723) fand für n = 1,453; er berechnete daraus die Molekularrefraktion: $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{P}{d} = 43{,}0$ was nicht ganz richtig ist.

Bei der Verbrennung ergab die Säure folgende Werte: 0,1812 g Substanz lieferten 0,4571 g CO_2 und 0,1681 g H_2O

Für $C_8H_{15}COOH$	berechnet:	gefunden:
	C = 69,20%	68,80%
	H = 10,25%	10,39%

Da von dieser Säure ziemlich viel Material vorhanden war, habe ich auch Versuche zur Darstellung ihrer Derivate unternehmen können.

Darstellung des Chlorids mit Hilfe von Thionylchlorid.

Die auf Seite 55 angegebene Einwirkung der Phosphorchloride auf die Naphthensäuren zeigte sich in ganz verschiedener Weise. Das Phosphortrichlorid erwies sich als ungeeignet, während sich das Phosphorpentachlorid als unbequem zeigte. Im Thionylchlorid wurde ein gutes Reagenz gefunden, das mit leichter Mühe gestattet, die Säuren glatt in die entsprechenden Chloride überzuführen.

Da das bei 78° siedende Thionylchlorid keine festen oder flüssigen Rückstände hinterlässt, so bietet seine Anwendung zur Chlorierung der Säuren den Vorteil, dass man reine Chloride erhält, aus denen man Amide, Ester usw. herzustellen vermag.

Die Ausführung der Methode wurde genau nach den Angaben von Hans Meyer[32] bewerkstelligt:

10 g der zwischen 248—252° C siedenden Naphthensäure wurden mit der 3—5fachen Menge Thionylchlorid in einem für diesen Zweck geeignetes Einschmelzrohr zusammengebracht. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Ueberschuss von Thionylchlorid auf dem Wasserbad[33] abdestilliert. Die letzten Spuren des hartnäckigen Thionylchlorids wurden durch Absaugen im Vakuum vollständig entfernt. Zurück blieb eine gelbliche, leichtbewegliche, rauchende Flüssigkeit, die zwischen 207—210° C (Quecksilberfaden ganz im Dampf) siedet. Ausbeute 8 g.

Das aus den kaukasischen[34] Naphthensäuren hergestellte Octonaphthencarbonsäurechlorid $C_8H_{15}COCl$ siedet von 206—208° C.

---

[32] M., 22, p. 109, 415 u. 777.

[33] Unter dem Abzug destilliert, da es Anschwellen und heftige Entzündung der Augenlider verursacht; vergl. Zeitschr. für angew. Chemie, 25, p. 210.

[34] Aschan (B., 24, p. 2723) und Ardan (Dissertation, Karlsruhe 1910).

Zur Charakterisierung des reinen Säurechlorids sei bemerkt, dass es durch Wasser nicht oder schwer zersetzt wird, welche Eigenschaft den Chloriden der höheren aliphatischen Säuren zukommt. Durch längeres Stehen, selbst in zugeschmolzenen Glasröhren, wird es dunkel, eine Tatsache, welche auch von Aschan beobachtet wurde.

Das Amid der Octonaphthencarbonsäure ($C_8H_{15}CONH_2$).

Zur Herstellung des Säureamides ging ich von der restierenden Octonaphthencarbonsäure, vom Methylester und von dem gewonnenen Chlorid aus.

1. Um aus der Säure direkt Amid herzustellen, erhitzte ich 6 Stunden lang nach den Angaben von Aschan 15 g Säure mit 12 g Ammoniumrhodanid in einem 100 ccm fassenden Kolben. Das auf diese Weise erhaltene Amid war begreiflicherweise nicht einwandfrei, da die entstandenen Zersetzungsprodukte (S, $(NH_4)_2S$, SOS, SH_2, CS_2 usw.), welche sich beim Erhitzen des Rhodanids gebildet haben und einen widerlichen Geruch während der Zuschmelzung hervorrufen, nicht vollständig entfernt werden konnten.

Auf eine Analyse des erhaltenen Amids wurde verzichtet, da der Schmelzpunkt unscharf innerhalb 18° (103—121° C) variierte.

2. Für die Darstellung von reinem Amid aus dem betreffenden Säureester verfuhr ich folgendermassen:

10 g Naphthensäuremethylester wurden in ein Bombenrohr gebracht und mit überschüssiger konz. Ammoniaklösung (10 ccm) übergossen. Nach dem Zuschmelzen wurde das Rohr 4 Stunden lang im Bombenofen auf 150—160° C erhitzt. Beim Abkühlen des Rohres nahm man eine feste weisse Masse wahr, welche in der Hauptmenge aus dem Amid bestand. Nach dem Waschen mit kaltem Wasser stellte das Amid sehr lockere, silberglänzende Platten dar, die aus einer Mischung von Aether und Ligroin dreimal bis zum konstanten Schmelzpunkte auskristallisiert wurden. Die Ausbeute betrug nur 3 g. Das rein weisse Produkt hatte anfangs den unscharfen Schmelzpunkt 117—121° C; beim Entfernen der Spuren von Feuchtigkeit nach fünfwöchigem Stehen im evakuierten Ex-

sikkator über Schwefelsäure liess sich der Schmelzpunkt zu 224—226° C feststellen.

Die Analyse der Substanz ergab folgende Werte: 0,1463 g Substanz ergaben 11,9 ccm N-Stoff bei 716 mm Druck und 16° Cels.

Für $C_8H_{15}CONH_2$	berechnet:	gefunden:
	N = 9,03%	8,87%

Eigenschaften: Das Amid zeigte sich dem bewaffneten Auge schon mit Hilfe einer Lupe als ein Gemenge derber Prismen, die in heissem Wasser leicht, in kaltem jedoch schwer löslich sind. Mit Wasserdampf ist es leicht und ohne Geruch flüchtig. Basen und Säuren greifen verschieden an, je nach der Konzentration. Die verdünnte Lauge wirkt nicht merklich, die konzentrierte zersetzend ein. Mit Säuren entstehen Salze, die leicht löslich und hygroskopisch sind. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck geht das Amid in Nitril über. Dieselbe Wirkung haben die wasserentziehenden Mittel wie Phosphorpentoxyd usw.

Mit Bromlauge gibt es wie alle Fettsäureamide bei Gegenwart von Lauge das entsprechende Amin. Mit Calciumchlorid entstehen zerfliessende Tafeln.

Da man nach dieser Methode in reinem Zustande, aber in ungenügender Menge Amide herstellen kann, habe ich später die Autoklaven dazu verwendet, um grössere Mengen von Methylester mit Ammoniak zur Amidierung zu bringen.

Nach 4stündigem Erhitzen verliefen die Temperatur- und Druckverhältnisse folgendermassen:

Bei	60°	zeigte das	Manometer	8	Atmosphären
„	85°	„	„	11	„
„	115°	„	„	12	„
„	150°	„	„	13	„
„	170°	„	„	14	„

Da die Reaktionen nicht glatt verlaufen und der Prozess zudem umkehrbar ist, war die Ausbeute eine sehr schlechte. Ich erhielt nur 3 g krystallisiertes Amid (aus 50 g Ester und 50 ccm Ammoniak).

3. Darstellung des Amids aus dem Chlorid: 7 g des Säurechlorids wurden in üblicher Weise in eine abgekühlte konz. Ammoniaklösung tropfenweise einfliessen lassen. Es entstand ein weisser Niederschlag, der aus dem Amid und Ammoniumchlorid bestand. Nachdem das Amid vom Ammoniumchlorid durch Ausschütteln mit absolutem Alkohol

befreit wurde, wurde es einer wiederholten Auskristallisierung unterworfen.

Die in guter Ausbeute (4 g) errhaltene weisse Kristallmasse, die in sämtlichen Lösungsmitteln löslich war, zeigte beim Trocknen, dass sie aus derben, prismatischen Blättchen bestand. Nach längerem Aufbewahren im luftverdünnten Exsikkator ergab das Amid den Schmelzpunkt 124 bis 126° C (bei 122° erweichend).

Durch Verseifung mit konz. Salzsäure oder Lauge wird die Säure vom Siedepunkt 248—252° C quantitativ zurückgewonnen.

Darstellung des Amins ($C_8H_{15}NH_2$).

Das Amin der Octonaphthencarbonsäure $C_8H_{15}COOH$ wurde weder von Aschan noch von Markownikoff hergestellt.

Als Ausgangsmaterial für dessen Gewinnung diente mir das Amid.

Nach einem von Aschan[35] angegebenen Verfahren geht die Ueberführung des Amids in Amin leicht von statten. „Statt das Amid zuerst mit der berechneten Menge Brom zu mischen und das das Bromamid durch überschüssige Alkalilauge zu zersetzen", löste er das Brom in der Lauge und liess die Hypobromitlösung auf das Amid einwirken.

Ich verfuhr folgendermassen: In einem gut getrockneten Kolben wurden 4,4 g Amid gebracht und darauf eine berechnete Menge von Brom (1 Mol.) zugesetzt, welches vorher im Ueberschuss von Alkali (6 g in 50 ccm oder 5 Mol.) aufgelöst wurde. Das Ganze wurde dann in einer Reibschale unter guter Kühlung einige Minuten verrieben. Die breiartige Lösung wurde in einen Kolben gebracht und mit der übrigen Menge unverbrauchter Hypobromitlösung vereinigt. Sobald das Gemisch die Zimmertemperatur annimmt, beginnt die Reaktion, wobei sich auch ein braunes Oel ausscheidet. Zur Vollendung der Reaktion erhitzte ich bis zu 80° C auf dem Wasserbad. Bemerkenswert ist, dass keine Kohlensäureentwicklung stattfand.

Das Amin wurde durch Einleiten von Wasserdampf überdestilliert. Der Dampfstrom wurde abgestellt, sobald das Destillat im Kühlrohr nicht mehr alkalisch reagierte. Das

[35] B., 24, p. 2715.

Destillat wurde in salzsaurer Lösung aufgefangen, das salzsaure Amin mit Aether extrahiert, von diesem befreit und zur Trockne verdampft. Das saure Amin wurde im absoluten Alkohol aufgelöst, von ungelösten Spuren Ammoniumchlorid abfiltriert, von Alkohol befreit und das Amin durch Kalilauge in Freiheit gesetzt. Sein Siedepunkt schwankte zwischen 173—176° C (unkorr.). Das so gewonnene Amin stellt eine ölige Flüssigkeit dar, dessen eigentümlicher Geruch an Conin und Tabak erinnert. Es hat stark basische Eigenschaften, da es mit Säuren Salze bildet, die kristallisierbar sind. Mit Platinchlorid bildet es glänzende Platten, welche genau wie Kaliumplatinchlorid in Alkohol und Wasser schwer löslich sind. Mit Chlorkalk gibt es keine Reaktion; andere Reaktionen, wie Senföl- und Carbylaminreaktion entstehen verhältnismässig glatt.

Beim Aufbewahren an der Luft färbt sich das Amin dunkel und wird durch Anziehen von Kohlensäure innerhalb einiger Stunden zähe. Aus diesem Grunde wurde auf die Analyse infolge der nicht einwandfreien Einheitlichkeit verzichtet. Dagegen analysierte ich das Platindoppelsalz.

Das Salz bildet, wie schon oben erwähnt, prismatische Platten, welche schon mit unbewaffnetem Auge deutlich zu erkennen sind

0,0431 g Substanz lieferten 0,0127 g Platin.

Für $(C_8H_{15}NHCl)_2PtCl_4$	berechnet:	gefunden:
	Pt = 29,61 %	29,44 %

Es ist also auf Grund der Analysen der originellen Kristallform und des Siedepunktes das Produkt als einheitlich zu betrachten.

Nachweis der Nononaphthencarbonsäure ($C_9H_{17}COOH$).

Die überaus glatten Resultate, welche die Esterfraktion 210—215° C und deren Derivate — ohne Abweichungen von den bisher erzielten Produkten — ergab, veranlasste mich, die Untersuchung weiter zu verfolgen.

Zu diesem Zwecke wurde die Flüssigkeit einer Fraktionierung von 2 zu 2° unterworfen, da es sich zeigte, dass selbst nach der 9. Destillation das Material noch nicht einheitlich war.

Die Destillation lieferte hier die Hauptmengen, die zwi-

schen 221—223° C und 223—225° C übergingen. Im Kolben blieb eine dunkelbraune, pechartige Flüssigkeit zurück.

Durch Fraktionierung (200 g Ester) hatten sich die Destillate in folgender Art verteilt:

bis 221° C	19 g
221—223° C	117 g
223—225° C	43 g
über 225° C	13 g
Rückstand	8 g

Die Hauptmenge (221—223° C) wurde nun mit dem Hempelschen Aufsatz und Anschütz-Thermometer i. D. 3 mal fraktioniert. Der Ester begann stets bei 223° C zu sieden und ging bis 226° C über.

Das Destillat stellte eine leichtbewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruche dar. Das spez. Gewicht betrug bei 20° 0,9409; der Ester hatte den Brechungsindex 1,4485 bei 25° oder 34,5 Skalenteile beim Butyrorefraktometer.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

I. 0,1837 g Substanz lieferten 0,4785 g CO_2 und 0,1794 g H_2O
II. 0,1701 g „ „ 0,4467 g „ „ 0,1645 g „

Für $C_9H_{17}COOCH_3$

	berechnet:	gefunden: I.	II.
C	= 71,73%	71,04%	71,63%
H	= 10,86%	10,96%	10,82%

Markownikoff[36], welcher die ganze Reihe der Naphthensäuren aus nur einem halben Kilogramm roher Säuren untersuchte, fand für diesen Ester den Siedepunkt 220—225°; Ardan[37] gibt 220—222° C an.

Merkwürdig erscheint, wie Aschan berichtet, der Mangel an Uebereinstimmung in den von Markownikoff in verschiedenen Zeiten erhaltenen Angaben: „In den ersten Untersuchungen zeigt er, dass der Methylester der Fraktion 205—210° C und 226—229° C der Säure $C_{11}H_{20}O_2$ bezw. $C_{12}H_{22}O_2$ entspricht, während in der zweiten Abhandlung vom Jahre 1887 die Fraktionen 205—215° C und 225—228° C den Methylester der Säuren $C_9H_{16}O_2$ bezw. $C_{10}H_{18}O_2$ enthalten."

---

[36] Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., 19, p. 156.
[37] Dissertation, Karlsruhe 1910.

Durch 4—5stündiges Kochen am Rückflusskühler mit der doppelt berechneten Menge von Natriumalkoholat wurde die Säure aus ihrem Methylester in syrupartiger Form wiedergewonnen. Sie ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht, in Wasser nur spurenweise löslich.

Bei der 1. Destillation unter vermindertem Druck wurden folgende Fraktionen aus 80 g Säure aufgefangen:

4 g	von	145—153° C	bei	22 mm	Druck	Badt.	165° C
58 g	„	153—157° C	„	18 mm	„	„	170° C
7 g	„	157—159° C	„	18 mm	„	„	173° C

Alle Derivate waren wasserhelle und stark lichtbrechende Flüssigkeiten von ranzigem Geruch.

Das zwischen 153—157° C unter 18 mm Druck siedende Destillat wurde einer Destillation unter gewöhnlichem Druck (717 mm) unterworfen. Da die Säure etwas verunreinigt war, wurde die Jodzahl und das Brechungsvermögen aus dem unter vermindertem Druck erhaltenen Destillat ermittelt.

Das Brechungsvermögen betrug bei 25° C 48 Skalenteile oder 1,458 und bei 20° C 1,4598, woraus die Molekularrefraktion von 47,11 resultiert; durch die Brühlschen Zahlen für C-, H- und O-Stoff ergibt sich 47,44; daraus ist ersichtlich, dass die Säure ganz hydriert ist.

Die Jodzahl nach dem Hüblschen Verfahren ergab folgende Werte:

1,4296 g Substanz absorbierten 0,012664 g Jod, demnach beträgt die Jodzahl 0,886; das spez. Gewicht wurde bei 20° C zu 0,9851 gefunden.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte: 0,1763 g Substanz lieferten 0,4554 g CO_2 und 0,1717 g H_2O.

Für $C_9H_{17}COOH$	berechnet:	gefunden:
	C = 70,59%	70,48%
	H = 10,58%	10,90%

Das Säurechlorid $C_9H_{17}COCl$ wurde aus 8 g Säure und 20 ccm Thionylchlorid wie oben erhalten. Nachdem der bei 78° C siedende Ueberschuss von Thionylchlorid durch Absaugen entfernt war, blieb eine schwere, gelb gefärbte Flüssigkeit zurück, welche das Chlorid ausmachte.

Es siedet bei 214—217° C (717 mm) und wird mit der Zeit dunkel. Wasser wirkt auf das Chlorid sehr träge ein. Dieses Verhalten scheint somit allen Naphthensäurechloriden gemeinschaftlich zu sein.

Die Analyse des frisch destillierten und getrockneten Chlorids ergab folgende Werte: 0,1874 g Substanz ergaben 0,1437 g AgCl.

Für $C_9H_{17}COCl$	berechnet:	gefunden:
	Cl = 18,8%	18,91%

Das Säureamid $C_9H_{17}CONH_2$.

Zur Herstellung des Amids wurden 5 g Säurechlorid einer Ammoniaklösung unter Kühlung tropfenweise zugegeben.

Nachdem die heftige Reaktion vorüber war, wurde das Amid durch vielfache Umkrystallisierungen aus Ligroin und Aether erhalten.

Es stellte weisse, glänzende Prismen dar, die einen Schmelzpunkt von 102—105° C hat. Das Amid dieser Säure ist auch von Markownikoff[38] aus Ester und Ammoniak im Abschlussrohr hergestellt worden. Er fand den Schmelzpunkt zu 101—105° C, was mit meiner Angabe übereinstimmt.

Eine Analyse bestätigte die Zusammensetzung des Amids. 0,1578 g Substanz ergaben 12,1 ccm N-Stoff bei 719 mm und 17° C.

Für $C_9H_{17}CONH_2$	berechnet:	gefunden:
	N = 8,25%	8,36%

Untersuchung der Fraktionen 225—230° C. und 230—235° C.

Die nächstfolgenden, durch ihre Mengen auffallenden Fraktionen sollten hauptsächlich den Decanaphthencarbonsäuremethylester enthalten.

Hell und Medinger[39] fanden, dass der Aethylester der $C_{10}H_{19}COOH$ bei 236—240° C siedet. Markownikoff[40] berichtet, dass der Methylester der Undecanaphthensäure bei 225—230° siedet und stellte daraus ein Amid dar, dessen Schmelzpunkt bei 126—130° C liegt.

Da ich reineres Material in grösseren Mengen zur Verfügung hatte, suchte ich auf dem bisher verfolgten Weg auch diese Säure zu isolieren.

Zu diesem Zwecke wurden die zwischen 225—230° C und

---

[38] Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., 19, p. 156 [1887].
[39] B., 7, p. 1217.
[40] Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., 19, p. 156 [1887].

230—235° C siedenden Destillate von 2 zu 2 Grad wiederholt fraktioniert, bis die aufgefangenen Anteile zwischen diesen Temperaturgrenzen konstant siedeten.

Aus den folgenden Zahlen lassen sich sehr gut die Anhäufungen bei verschiedenen Siedepunkten konstatieren:

225—227° C	61 g
227—229° C	51 g
229—231° C	114 g
231—233° C	123 g
233—235° C	51 g

Die grossen Mengen der um 229—231° C und 231—233° C siedenden Destillate lassen annehmen, dass hier der fragliche Säureester vorliegt.

Die Elementaranalyse, die zwar kein zuverlässiges Kriterium ist, ergab für alle 5 Fraktionen folgende Werte:

Tabelle 17.

Nr.	Fraktionen	Gew.-Subst.	CO_2	H_2O	C %	H %
1	225—227° C.	0,1694 g	0,4469 g	0,1671 g	71,93	11,04
2	227—229° C.	0.1512 „	0,4012 „	0,1508 „	72,35	11,16
3	229—231° C.	0,1881 „	0,4997 „	0,1884 „	72,44	11,21
4	231—233° C.	0,2016 „	0,5371 „	0,2019 „	72,66	11,20
5	233—235° C.	0,1943 „	0,5196 „	0,1951 „	72,93	11,23

Für $C_9H_{17}COOCH_3$ berechnet:

C = 71,73%
H = 10,86%

Für $C_{10}H_{19}COOCH_3$ berechnet:

C = 72,72%
H = 11,11%

Die erhaltenen Ergebnisse bestätigen die Vermutung, dass der fragliche Ester prinzipiell in den zwischen 229—231° C und 231—233° C siedenden Fraktionen vorhanden ist. Es sei noch bemerkt, dass sich der Wasserstoffgehalt bei allen Fraktionen wenig unterscheidet.

Die Fraktionen 3 und 4 wurden vereinigt und der weiteren Verarbeitung unterworfen. Das Gemisch zeigte einen Brechungsindex von 1,4497 oder 36,2 Skalenteile bei 25° C. Das spez. Gewicht betrug 0,9428 bei 20° C. Die Hälfte des Esters wurde am Rückflusskühler mit alkoholischer Kalilauge auf dem kochenden Wasserbad verseift.

Aus der entstandenen Seife wurde die Säure nach dem öfters erwähnten Verfahren erhalten. Sie siedet bei 263—266° Cels. (718 mm).

Sie bildet ein lichtbrechendes, gelbstichiges Oel, dessen Geruch an Fettsäuren erinnert. Das spezifische Gewicht wurde zu 0,9876 bei 20° C gefunden. Die Verbrennung ergab folgende Werte: 0,1773 g Substanz lieferten 0,4664 g CO_2 und 0,1755 g H_2O.

Für $C_{10}H_{19}COOH$	berechnet:	gefunden:
	C = 71,73%	71,81%
	H = 10,86%	10,08%

Der Brechungsexponent der Säure beträgt 1,4706 bei 20° C, wodurch die Molekularrefraktion $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 52{,}13$ sich ergibt. Nach Brühlschen Zahlen berechnet, beträgt das Brechungsvermögen 52,40 (Differenz 0,27).

Theorie und Beobachtung stimmen also wiederum überein. Dadurch ist auch der gesättigte Charakter der Säure nachgewiesen.

Die Jodzahl ergab für die Säure folgende Werte: 1,1365 g Substanz verbrauchten nach Hübl 0,0131 g Jod; demnach beträgt die Jodzahl **1,15**. 1,573 g Substanz verbrauchten nach Wij 0,02786 g Jod; demnach beträgt die Jodzahl **1,77**.

Der Aethylester wurde aus 10 g Silbersalz der Säure beim Behandeln mit überschüssigem Jodäthyl erhalten. Der Ueberschuss von Jodäthyl wurde durch Absaugen entfernt. Der zurückbleibende Aethylester siedet zwischen 238 und 241° C, was auch mit dem von Hell und Medinger erhaltenen Methylester (236—240° C) nahezu übereinstimmt.

Das Chlorid. Dieser Körper ist weder von Hell und Medinger noch von Markownikoff hergestellt worden.

Zu seiner Gewinnung verwandte ich 15 g der Säure und 30 g Thionychlorid. Von dem überschüssigen Thionylchlorid wurde das entstandene Chlorid durch fraktionierte Destillation getrennt.

Es stellt eine gelbliche, lichtbrechende Flüssigkeit dar, die bei 223—226° C siedet. Beim Aufbewahren wurde diese ganz dunkel, so dass auf die Analyse verzichtet wurde.

Das Amid wird in der üblichen Weise mittelst Chlorids in konz. Ammoniaklösung erhalten.

Nach wiederholten Umkristallisierungen aus heissem Wasser und später aus einem Gemisch von Ligroin und Aether stellte es silberglänzende Blättchen dar.

Das Amid wurde zuerst von Markownikoff erhalten; er gibt seinen Schmelzpunkt zu 126—130° C an. Im Gegensatz hierzu habe ich bei den verschiedensten Präparaten stets den Schmelzpunkt 119—122° C (erweichend 117° C) gefunden. Um ganz sicher zu sein, dass ich das Amid wirklich in Händen hatte, wurde es analysiert:

0,1023 g Substanz ergaben 7,5 ccm N-Stoff bei 21° C und 716 mm.

Für $C_{10}H_{19}CONH_2$	berechnet:	gefunden:
	N = 7,81%	7,65%

Das Silbersalz, ein käsiger Niederschlag, teilweise löslich, in kochendem Wasser, wurde aus der alkalischen Lösung dieser Säure mittelst Silbernitrat gefällt. Es ist lichtempfindlich und muss im Dunkeln aufbewahrt werden.

Es diente auch zur Herstellung des reinen Methylesters, welcher durch Elementaranalyse folgende Werte ergab: 0,1773 g Substanz lieferten 0,4664 g CO_2 und 0,1755 g H_2O.

Für $C_{10}H_{19}COOCH_3$	berechnet:	gefunden:
	C = 71,73%	71,81%
	H = 10,86%	11,08%

Oxydation der Decanaphthencarbonsäure ($C_{10}H_{19}COOH$).

Es sind allerdings verschiedene Versuche über die Oxydation dieser Säure angestellt worden, die möglicherweise zu einer richtigen Auffassung ihrer Zusammensetzung führten, welche aber nicht scharf genug gestützt sind.

1877 oxydierten Hell und Medinger diese Säure und fanden als Spaltungsprodukte Essigsäure und Nonnylsäure. Zaloziecki erhielt Essigsäure und höhere Fettsäuren. Dagegen erhielt Aschan durch Oxydation der Heptanaphthencarbonsäure nur Essigsäure, dann Bernsteinsäure und Oxalsäure. Er bezweifelt die Bildung der höheren Fettsäuren.

Ich selbst habe die Oxydation reiner Decanaphthencarbonsäure mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure vorgenommen.

10 g Naphthensäure wurden mit 120 g Kaliumbichromat und 155 g konz. Schwefelsäure (das Ganze in 800 ccm Was-

ser) etwa 6 Tage lang am Rückflusskühler auf dem kochenden Wasserbad erhitzt, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr stattfand.

Die Oxydationsprodukte wurden sodann mit Wasserdampf überdestilliert, bis die übergehenden Destillate nicht mehr sauer reagierten. Das Destillat (ca. 8 Liter) wurde mit Lauge neutralisiert und auf kleines Volum (150 ccm) eingeengt.

Während der ganzen Operation des Abdestillierens nahm man einen an Fuselöl (Roggenbranntwein) erinnernden Geruch wahr, was auch von Hell und Medinger beobachtet wurde.

Die konzentrierte Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, die wässerige Schicht von der öligen gesondert und abermals Wasserdampf in den wässerigen Anteil eingeleitet. Die Destillate wurden nun genau neutralisiert und zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wurde in Wasser aufgelöst, die Lösung diente dann zur Bestimmung der flüchtigen Säuren.

Das beste Verfahren zur qualitativen Bestimmung derselben ist die Silbersalzmethode.

Die wässerige Lösung wurde mit Silbernitrat gefällt, abfiltriert, gewaschen, zwischen Filtrierpapier möglichst rasch ausgepresst und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Zum Filtrat wurde wiederum Silberlösung gesetzt und so weiter, bis auf diese Weise 5—6 Fraktionen erlangt wurden.

Durch Glühen der erhaltenen Salze ergaben sich folgende Werte:

I.	Fällung	0,1982 g	Ag-Salz	liefert.	0,1207 g	Ag	od. 60,91 %	Ag
II.	„	0,1553 g	„	„	0,0989 g	„	„ 63,70 %	„
III.	„	0,1736 g	„	„	0,1117 g	„	„ 64,43 %	„
IV.	„	0,1248 g	„	„	0,0804 g	„	„ 64,44 %	„
V.	„	0,1030 g	„	„	0,0667 g	„	„ 64,70 %	„
VI.	„	0,0205 g	„	„	0,0142 g	„	„ 69,71 %	„

Dem Essigsäuresalz entspricht 64,45 % Silber
„ Ameisensäuresalz „ 70,30 % „

Bei 4 Fällungen (II, III, IV und V) bestand also das Salz aus Silberacetat. Dagegen deutete die erste Fällung auf ein Gemisch von höheren Säuren, welche nur gering vertreten sein können. Die letzte Fällung weist darauf hin, dass auch niedrigere Säuren vorhanden sind.

Aus diesen Resultaten ergibt sich, wie auch von Aschan behauptet wurde, dass man es mit einer ringförmigen Bindung zu tun hat.

Die ölige Schicht, welche von der wässerigen Lösung getrennt wurde, hatte ein spezifisches Gewicht von 0,9863 und 0,9867 und einen Brechungsexponenten von 1,4698 bei 20° C. Das Oel wurde destilliert und siedete bei 261—263° C. Durch diese Bestimmungen wurde die Naphthensäure unangegriffen zurückerhalten.

Aus der zurückgebliebenen Chromalaunlösung hatte ich durch Ausziehen mit Aether eine kleine Menge einer sirupartigen, nicht flüchtigen Säure erhalten. Durch Kältemischung wurde sie fest, konnte aber nicht zur Krystallisation gebracht werden. Auf ihre nähere Untersuchung musste verzichtet werden.

Untersuchung der Fraktion 235—240° C und 240—245° C.

Die Untersuchungen über die Naphthensäuren des rumänischen Erdöls führten zu 5 Säuren und deren Derivaten. Da ich vermutete, dass in meinem hochsiedenden Destillate Säuren vorhanden sind, von denen in der Literatur nichts erwähnt ist, so verarbeitete ich die Fraktion 235—240° und 240—245° C weiter, indem ich mit Hempelschem Aufsatz und Anschütz-Thermometer i. D. 3 mal fraktionierte.

Die Fraktion 235—240° C (113 g) besass einen schwachen, angenehmen Geruch; ihr spezifisches Gewicht betrug bei 20° C 0,9436. Der Brechungsexponent 1,4538 oder 42 Skalenteile bei 25° C beim Butyrorefraktometer.

1,0783 g von dem Methylester verbrauchten nach der Hüblschen Methode 0,01724 g Jod; demnach beträgt die Jodzahl **1,1**.

Die Fraktion 240—245° C (58 g) war ziemlich gelb gefärbt im Gegensatz zu den vorhergehenden, die alle farblos waren. Ihr spezifisches Gewicht und ihr Drehungsvermögen waren selbstverständlich höher. Der Ester hat ein spezifisches Gewicht von 0,9454 bei 20° C und einen Brechungsexponenten von 1,4556 oder 44 Skalenteile bei 25° C.

Die Jodzahl nach Hübl betrug **1,9**, nach Wij (1,158 Substanz verbrauchten 0,03641 g Jod) **3,14**, was auf teilweise Zersetzung des Produktes deutet.

Um die unbekannte Säure zu ermitteln, fraktionierte ich

die obenerwähnten Destillate von 2,5° zu 2,5°. Die Siede- und Mengenverhältnisse waren schliesslich folgende: 235—237,5° C 18 g; 237,5—240° C 88 g; 240—242,5° C 47 g und 242,5—245° C 12 g.

Da die Hauptfraktionen 237,5—240° C und 240—242,5° C bezüglich des spezifischen Gewichts, der Refraktion und Zusammensetzung sich als identisch erwiesen, wurden sie vereinigt und nochmals einer fraktionierten Destillation unterworfen, wobei Vor- und Nachlauf vernachlässigt wurden.

Die Elementaranalyse der beiden Fraktionen vor ihrer Vereinigung ergaben folgende Werte:

I. Fraktion 237,5—240° C:

0,1823 g Substanz ergaben 0,4908 g CO_2 und 0,1832 g H_2O,
entsprechend 73,41% C
„ 11,25% H

II. Fraktion 240—242,5° C:

0,1672 g Substanz ergaben 0,4513 g CO_2 und 0,1685 g H_2O,
entsprechend 73,62% C
„ 11,27% H

Für $C_{11}H_{21}COOCH$ berechnet:
C = 73,58%
H = 11,32%

Die Elementaranalysen der Destillate wiesen also darauf hin, dass ich es mit dem Methylester, der bisher noch nicht isolierten Undecanaphthencarbonsäure $C_{11}H_{21}COOH$ zu tun

Bei einer weiteren Destillation (das 16. Mal) wurde die Flüssigkeit stark eingeengt (Ausbeute nur 66 g Methylester), wobei der Körper mehr oder weniger in einheitlicher Form mit dem konstanten Siedepunkt 238—241° C erhalten wurde.

Der Methylester ist mit Wasserdampf leicht flüchtig und riecht ähnlich wie die Ester der ganzen Reihe angenehm. In Wasser ist er unlöslich, mit Alkoholäther und Kohlenwasserstoffen ist er mischbar. Gegen das Baeyersche Reagens und Brom stark gesättigt. Das spezifische Gewicht beträgt 0,9443 bei 20° C. Der Brechungsexponent ist 1,4547 bei 25° C.

Bei der Ueberführung des Esters (50 g) in die Säure wird wie bei allen Verseifungen der erhaltene Körper teilweise durch die Bildung gelbgefärbter Produkte verunreinigt.

Die aus dem Methylester isolierte Säure wurde einer

zweimaligen Fraktionierung unterworfen. Bei der zweiten Destillation wurde der Siedepunkt bei 272—275° C (Quecksilberfaden halb i. D.) bei 717 mm beobachtet.

Das Oel stellte eine gelbgefärbte, dicke Flüssigkeit dar, deren spezifisches Gewicht bei 20° C 0,9884 betrug.

Der Brechungsexponent war $n_D = 1{,}4753$ bei 20° C, woraus die Molekularrefraktion $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 56{,}43$ resultiert. Die aus den Brühlschen Zahlen erhaltene Molekularrefraktion beträgt 56,56 (Differenz 0,13), was darauf hinweist, dass die erhaltene Säure vollkommen hydriert war. Ausserdem wurde das auch durch die Jodzahl bestätigt:

1,1896 g Substanz absorbierten nach Wij 0,01639 g Jod; demnach beträgt die Jodzahl **1,79.**

1,1514 g Substanz absorbierten nach Hübl 0,01583 g Jod; demnach beträgt die Jodzahl **0,687.**

Auf das Vorhandensein der Undecanaphthencarbonsäure $C_{11}H_{21}COOH$ deutet noch das Ergebnis der Elementaranalyse hin.

Die Verbrennung ergab folgende Werte: 0,2008 g Substanz ergaben 0,5357 g CO_2 und 0,2011 g H_2O.

Für $C_{11}H_{21}COOH$	berechnet:	gefunden:
	C = 72,72%	72,78%
	H = 11,11%	11,20%

Das Chlorid $C_{11}H_{21}COCl$ entsteht leicht, wenn die Säure (9 g) mit überschüssigem Thionylchlorid behandelt wird.

Beim Entfernen des überschüssigen Chlorierungsmittels hinterbleibt das freie Chlorid als gelbgefärbter, stark riechender Sirup. Beim Destillieren begann es bei 231° C zu sieden und ging bis Grad 234 vollständig über.

Beim Liegen an der Luft wird das Chlorid rasch dunkel; in Glaskugeln bleibt es längere Zeit farblos. Mit Wasser gemischt wird es langsam zersetzt.

Das Amid $C_{11}H_{21}CONH_2$ kristallisiert aus wenig heissem Wasser oder Ligroin und Aether (es ist darin sehr leicht löslich) in silberglänzenden, strahlenförmig verwachsenen Prismen.

Die Umwandlung des Methylesters (5 g) in das Amid beim Erhitzen im Bombenrohr (150° C) mit konz. Ammoniak ist nicht gelungen.

Dagegen entsteht es leicht in schlechter Ausbeute beim Behandeln des Chlorids mit Ammoniak. Durch viele Um-

kristallisierungen ist es gelungen, aus kochender wässeriger Lösung und nachher aus Aether-Ligroin das reine Amid zu erhalten.

Der Schmelzpunkt des 3 Wochen lang im evakuierten Exsikkator getrockneten und annähernd gewichtskonstanten Amides beträgt 112—114° C (Erweichen 110°).

Analyse: 0,0457 g Substanz ergaben 3,2 ccm N-Stoff bei 19° C und 716 mm.

Für $C_{11}H_{21}CONH_2$	berechnet:	gefunden:
	N = 7,19%	7,4%

Salze. Das Kalium- und Natriumsalz stellt eine weiche, nichtkristallisierbare Masse dar. Beim längeren Stehen im Exsikkator werden dieselben pulverförmig. Sie sind in Wasser und Alkohol löslich, im Ligroin schwer löslich.

Das Calciumsalz weist ein kristallinisches Gefüge auf.

Das Silbersalz bildet einen käsigen Niederschlag, welcher lichtempfindlich ist.

Charakteristischen Farbenumschlag zeigt das Kupfersalz; im frisch gefällten Zustande ist es blau. Durch Ausziehen mit Benzin (es ist darin sehr leicht löslich) wird es grün.

Auch die anderen Salze der Schwermetalle, wie Nickel, Kobalt, zeigen einen schönen Farbenumschlag beim Behandeln mit Benzin.

Oxydationsversuche.

Die Oxydation der reinen Säure $C_{11}H_{21}COOH$ wurde in zwei Versuchen vorgenommen: Mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat und verdünnter Salpetersäure.

a) 14 g reine Undecanaphthencarbonsäure wurden mit 160 g Kaliumbichromat, 230 g Schwefelsäure und 1200 ccm Wasser auf dem kochenden Wasserbad am Rückflusskühler 10 Tage lang stehen gelassen, bis keine grösseren Oeltropfen auf der Oberfläche mehr zu konstatieren waren.

Sodann wurden die Destillationsprodukte aus demselben Kolben mit Wasserdampf abdestilliert, wobei der an Fuselöl (Roggenschnaps) erinnernde Geruch wiederum auftrat. Wie ich schon früher erwähnte, wurden die Destillate neutralisiert, eingeengt, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die ölige Schicht ausgeäthert, während die wässerige abermals der Wasserdampfdestillation unterworfen wurde. Die erhaltenen Destillate wurden genau neutralisiert und die flüchtigen Säuren

wieder nach der Methode von Orla Jensen[41] mit Silbernitrat fraktioniert gefällt. Die getrockneten Silbersalze ergaben nach 3wöchigem Stehen im evakuierten Exsikkator folgende Werte:

I.	Fällung	0,0111 g	Ag-Salz	liefert.	0,0035 g	Ag	od.	31,52%	Ag
II.	„	0,0035 g	„	„	0,0015 g	„	„	42,80%	„
III.	„	0,0349 g	„	„	0,0186 g	„	„	53,31%	„
IV.	„	0,0615 g	„	„	0,0368 g	„	„	59,83%	„
V.	„	0,0665 g	„	„	0,0418 g	„	„	62,87%	„

Die Hauptmenge der erhaltenen Oxydationsprodukte bestand also aus einem Gemische von höheren Säuren, deren Natur nur schwer aus den erhaltenen Ergebnissen ermittelt werden kann.

Die letzte Fällung des Silbersalzes (Fraktion V) deutet vielleicht die Anwesenheit von Silberacetat an (64,45% Ag).

Das aus den Oeltropfen bestehende Destillat wurde wiederholt mit Wasser gewaschen und die ölige Schicht im Scheidetrichter ausgeäthert. Der Aether wurde verdampft und das zurückgebliebene Oel untersucht.

Da die beobachteten physikalischen Konstanten und zwar das spezifische Gewicht (der Mittelwert betrug mittels einer Kapillarpipette bestimmt 0,9891) und der Brechungsexponent (1,4748) dieselben wie für die ursprüngliche Undecanaphthencarbonsäure waren, bestand die Oelschicht also aus unangegriffener ursprünglicher Säure, was auch die Analyse bestätigte: 0,1543 g Substanz ergaben 0,4107 g CO_2 und 0,1542 g H_2O.

Für $C_{11}H_{21}COOH$	berechnet:	gefunden:
	C = 72,72%	72,59%
	H = 11,11%	11,19%

Die aus der Chromalaunlösung ausgeätherten organischen Körper zeigten eine stark saure Reaktion und stellten beim Trocknen eine dicke, schwach gelb gefärbte Masse dar, die in Wasser teilweise löslich war.

Da das Produkt in sehr geringer Menge erhalten wurde (0,8 g) und stark mit Naphthensäure verunreinigt war, wie die Reaktion des Kupfersalzes zeigte, wurde auf weitere Untersuchungen verzichtet.

---

[41] Landwirtschaftliches Jahrbuch d. Schweiz, 1904, S. 319.

Die Oxydation mit Salpetersäure.

Durch Einwirkung verdünnter Nitroschwefelsäure (1 : 1 in 3 Tl. Wasser) auf Naphthensäuren nach 14stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur und 5stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad entstand vornehmlich Essigsäure.

Ein Versuch mit konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1,42) führte desgleichen zur Bildung von niedrigen Fettsäuren. Nebenbei entstanden auch grössere Mengen von Nitroprodukten.

Ebenso verlief die langsame Einwirkung der konz. Nitroschwefelsäure unter Eiskühlung auf die 5fache Menge Naphthensäure.

Qualitativer und quantitativer Versuch.

Um die entstandenen Produkte bestimmen zu können, wurde eine abgewogene Menge reiner Undecanaphthencarbonsäure einer Oxydation unterworfen.

6 g Oel wurden mit dem 8fachen Volum verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1,15 oder 25%) im zugeschmolzenen Rohre 6 Stunden lang auf 130° C erhitzt.

Nach dem Erkalten und Ablassen des Ueberdruckes bemerkte man im Rohre die Entstehung zweier Schichten, von denen die eine spezifisch schwerer als das Oxydationsmittel war.

Diese wurden voneinander getrennt, die schwere ölige Masse ausgeäthert, mit Wasser gewaschen und die Waschwasserportionen mit der früher separierten leichteren Schicht vereinigt. Eine Destillation im Dampfstrom wurde für die spezifisch leichtere Schicht solange fortgesetzt, bis das übergegangene Destillat nicht mehr sauer reagierte.

Das aufgefangene Produkt wurde mit Aetznatron neutralisiert, stark eingeengt und nach Orla Jensen mit Silbernitrat fraktioniert gefällt.

Die bis zur Konstanz im evakuierten Exsikkator getrockneten Silbersalze ergaben folgende Werte:

I.	Fällung	0,3417 g	Ag-Salz	liefert.	0,2139 g	Ag	od.	61,59%	Ag
II.	„	0,1558 g	„	„	0,1094 g	„	„	70,25%	„
III.	„	0,1711 g	„	„	0,1303 g	„	„	76,20%	„
IV.	„	0,1100 g	„	„	0,0844 g	„	„	76,56%	„
V.	„	0,2308 g	„	„	0,1785 g	„	„	77,34%	„

Die so erhaltenen unerwarteten Resultate bei diesem Oxydationsversuch lassen neben der Essigsäure (I. Fällung) noch niedrigere — vielleicht Dioxysäuren konstatieren.

Der Verlauf der Oxydation ist höchst wahrscheinlich zu weit vor sich gegangen; dies bestätigt auch die Tatsache, dass die aus der Wasserdampfdestillation zurückgebliebenen Oeltröpfchen nicht mehr aus unangegriffener Undecanaphthencarbonsäure bestanden. Darauf wies der Brechungsexponent und die Analyse des Silbersalzes hin.

Zu diesem Zwecke wurde das Oel ausgeäthert, gewaschen, getrocknet und als Silbersalz bestimmt. Es ergab sich folgendes:

0,0646 g Silbersalz lieferten 0,0296 g Silber oder 45,82% Ag.
Für $C_{11}H_{21}COOAg$ entsprechen 35,82% Ag.

Schliesslich versuchte ich, die Identität des dritten spezifisch schwereren Produktes zu bestimmen. Erhalten wurden in gereinigtem und getrocknetem Zustande 1,8 g.

Es stellte eine gelbe Flüssigkeit mit einem charakteristischen, an Nitrokörper erinnernden Geruch dar, dessen spezifisches Gewicht grösser als 1 war. Beim Behandeln mit Wasser entstand eine schmierige, gelbliche Masse, welche sich in Sodalösung auflöste. Durch Anwendung von Kältemischung erstarrte der fragliche Körper halbfest. Dem spezifischen Gewicht, dem Brechungsexponenten ($n_D = 1{,}4871$ bei 25° C) den Eigenschaften gegen Alkalien nach musste die Substanz ein Nitrokörper sein, was durch die Analyse bestätigt wurde.

Analyse:

0,2523 g Substanz ergaben 13,1 ccm N-Stoff bei 20° C u. 716 mm
0,1329 g „ „ 0,2898 g CO_2 und 0,1053 g H_2O

Die prozentuale Zusammensetzung ergibt für $C_{12}H_{21}NO$

	berechnet:	gefunden:
C =	59,2%	59,47%
H =	8,6%	8,86%
N =	5,8%	5,56%
O =	26,3%	26,11% (durch Differenz),

was zur annähernden empirischen Formel $C_{12}H_{22}NO_4$ führt.

Auf Grund der Analysen, der physikalischen und chemischen Eigenschaften kann das Nitroprodukt als einheitlich bezeichnet werden (mit der kleinen Ausnahme des höheren Wasserstoffgehaltes).

Da es in Alkalien löslich war, kann man daraus schliessen,

dass kein tertiärer Nitrokörper vorliegt, da nur die primären und sekundären in Alkalien löslich sind.

Es ist schwer, die Identität solcher Körper genau festzustellen, nicht wegen der geringen Unterschiede an chemischen und physikalischen Eigenschaften, sondern auch deshalb, weil in der Literatur gar keine Anhaltspunkte zu finden sind.

Zusammenstellung der Ergebnisse der Säure „B".

Die Untersuchung der vorliegenden Rohsäuren „B" hat also die Isolierung und nähere Untersuchung von 6 Naphthensäuren, von denen eine ($C_{11}H_{21}COOH$) überhaupt noch nicht isoliert wurde, ergeben; sie sind nebst ihren Derivaten in der Tabelle zusammengestellt.

Nr.	Name	Formel	SÄU					
			Siedepunkt	Jodzahl		D_4^{20}	$n_D^{20°}$	P = Mol.-Gew.
				Hübl	Wij			
1	Hexanaphthencarbonsäure	$C_6H_{11}COOH$	216—220° C.	—	—	0,9513	—	128
2	Heptanaphthencarbonsäure	$C_7H_{13}COOH$	234—238° C.	**2,93**	**4,06**	0,9761	1,4471	142
3	Octonaphthencarbonsäure	$C_8H_{15}COOH$	248—252° C.	—	**1,87**	0,9836	1,4531	156
4	Nononaphthencarbonsäure	$C_9H_{17}COOH$	257—261° C.	**0,886**	—	0,0851	**1,4598**	170
5	Decanaphthencarbonsäure	$C_{10}H_{19}COOH$	263—266° C.	**1,15**	**1,77**	0,9876	**1,4706**	184
6	**Undecanaphthencarbonsäure**	**$C_{11}H_{21}COOH$**	**272 - 275° C.**	**0,687**	**1,79**	**0,9884**	**1,4753**	**198**

Ueber die Zusammensetzung der Naphthensäuren des rumänischen Erdöls ist kurz folgendes zu sagen:

Die niedrigsiedenden Naphthensäuren mit C_7-, C_8- und C_9-Atomen sind im rumänischen Erdöl nur zum geringen Teil vorhanden.

Die Bestandteile, die über 250° C sieden, sind vorwiegend Deca-, Undeca- und Dodecanaphthensäure.

Das Vorhandensein anderer Naphthensäuren ist nach den Ergebnissen vorliegender Arbeit in den über 276° C siedenden Fraktionen anzunehmen.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe scheinen, wie die Jodzahlen zeigen, nur in geringer Menge vorhanden zu sein.

Den reinen Naphthensäuren fehlt der unangenehme Geruch; sie verhalten sich wie aliphatische Säuren, indem sie charakteristische Körper der Carboxylgruppe bilden.

REN			METHYLESTER			CHLORID	AMID	SONSTIGE VERBINDUNGEN
$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{P}{d}$	Berechnung der Molec.-Refraktion nach Brühl	Differenz	Siedepunkt	D_4^{200}	n_D^{250}	Siedepunkt	Schmelzpunkt	
—	33,78	—	163—166° C.	0,9063	1,4418	—	—	—
38,81	38,20	0,61	188—192° C.	0,9063	1,4423	194—198° C	—	—
42,85	42,88	0,03	210—215° C.	0,9398	1,4430	107—210° C	124—126° C.	Amin (Sdp.) 173—176° C.
47,11	47,44	0,33	223—226° C.	0,9409	1,4485	214—217° C.	102—105° C	—
52,13	52,40	0,27	225—233° C.	0,9428	1,4497	223—226° C.	119—122° C.	—
56,43	56,56	0,13	238—241° C.	0,9443	1,4847	231—234° C.	112—114° C.	Nitrokörper $C_{12}H_{21}N \cdot O_4$

III. Technische Anwendungen.

Ausgangsmaterial.

Die grosse Menge der restierenden Naphthensäure „B" sowie ein Teil der rohen Naphthensäuren „M", welche ich der Güte des kgl. rumänisch. Handel- und Industrieministeriums verdanke, wurde, wie schon erwähnt verseift und gereinigt.

Von diesem Material destillierte ich zweimal je 1000 g im kupfernen Erlenmeyerkolben mit Würtzschem Zweikugel-Siedeaufsatz unter vermindertem Druck.

Die aus der ersten Destillation aufgefangenen, kohlenwasserstoffhaltigen Destillate (bis 100° C bei 11 mm Druck, entsprechend bei gewöhnlichem Druck ca. 200° C) wurden vernachlässigt.

Die aus den beiden Destillationen vereinigten Massen dienten zu groben Versuchen.

Verwertung der Naphthensäuren für **Türkischrotfärbungen.**

Lesenswerte Vorschläge über die Verwertung der Naphthensäuren als Ersatz des Türkischrot-Oels sind von Lidow[42] und Ulzer[43] veröffentlicht worden, ohne dass sie jedoch näher darauf eingingen.

Schon Hell und Medinger machten darauf aufmerksam, dass die Naphthensäuren leicht in Schwefelsäure löslich sind. Aus diesem Verhalten der Naphthensäure zur Schwefelsäure vermuteten Lidow und der Studierende Rosen, sie könnten auf diesem Wege zu einer Sulfurierung der Naphthensäuren gelangen, ohne dass sie jedoch experimentelle Angaben darüber zu machen. Es ist ihnen gelungen, „in üblicher Weise ein Türkischrotöl" herzustellen, welches befriedigende Färbungsresultate lieferte.

Ebensowenig berichtet Ulzer, welcher keine befriedigenden Resultate erzielte.

Da ich reichliche Mengen von reinen Naphthensäuren zur Verfügung hatte, unternahm ich sorgfältig die quantitative Ausführung dieser Versuche.

300 g Naphthensäuren wurden genau wie beim Ricinusöl mit 60 g konz. Schwefelsäure unter konstanter Tempera-

[42] Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., 188, p. 224.
[43] Zeitschr. f. angew. Chemie, 1900, S. 1273.

tur (bei 15° C) turbiniert. Als ein Drittel der Schwefelsäure zugegeben war, wurde die Farbe etwas dunkler. Die übrige Schwefelsäure fügte ich unter fortwährendem Umrühren zu. Die so entstandene Emulsion wurde 24 Stunden stehen gelassen mit 53 g calc. Soda und 500 ccm Wasser neutralisiert. Das Ganze wurde im Scheidetrichter längere Zeit gelassen, die wässerige Schichte quantitativ abgezogen und deren Gehalt an Schwefelsäure titrimetrisch bestimmt, um die zur Sulfurierung der Naphthensäuren verbrauchte Schwefelsäuremenge zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke wurden 10 ccm der wässerigen Lösung auf 110 ccm verdünnt; 10 ccm davon verbrauchten 3,6 ccm $^1/_{10}$ n KOH; mithin würden 10 ccm der ursprünglichen Lösung (113,6 ccm $^1/_{10}$ n KOH; = 39,6 ccm $^1/_{10}$ n KOH verbrauchen, entsprechend (39,6 · 0,0049) = 0,19404 g Schwefelsäure. Demnach sind in 500 ccm 9,702 g Schwefelsäure vorhanden. Die zur Neutralisation dienende calc. Soda (53 g) neutralisierte ein Aequivalent von 49 g Schwefelsäure.

Die beiden Mengen, abgezogen von 60 g Säure, ergeben eine Differenz von 1,3 g Schwefelsäure, welche zur Sulfurierung diente und was nur 0,4% ausmacht.

Die abgetrennte ölige Masse wurde mit 30 ccm konz. Ammoniak neutralisiert und zu Färbungsversuchen verwendet. Die Säure stellte ein dunkelgefärbtes Oel da mit einem spez. Gewicht von 0,9651 bei 18° C (während es vorher nur 0,936 betrug. Der Brechungsexponent wurde zu 1,4626 bei 35° C gefunden. Die Bestimmung des Schwefelgehaltes nach Carius hat auch die titrimetrischen Ergebnisse bestätigt.

Analyse: 0,3514 g Substanz ergaben 0,0052 g $BaSO_4$ oder 0,2% S.

Der geringe Schwefelgehalt hat ergeben, dass von einer Sulfurierung hiebei überhaupt nicht die Rede sein kann. Dieser Umstand veranlasste mich, auch mit rohen Naphthensäuren, welche beim Reinigen von Kohlenwasserstoffen mit Schwefelsäure behandelt werden müssen, Färbungsversuche auszuführen, um zu sehen, was für Schlüsse sich aus diesen vergleichenden Experimenten ziehen lassen.

Eine solche Probe ergab nach Carius folgende Werte: 0,2951 g Substanz ergaben 0,0042 g $BaSO_4$ oder 0,18% S.

Die Analyse sowohl der turbinierten als auch der rohen Naphthensäure zeigte fast gleichen Schwefelgehalt.

Die Oele wurden als Oel I (turbiniert) und Oel II (rohe

Säure) bezeichnet; mit diesen nahm Herr Dr. Brass[44] (Hohenstädt in Mähren) Färbungsversuche vor. Ein vergleichender Versuch unter denselben Bedingungen wurde mit dem Ricinus-Türkischrot-Oel ausgeführt.

Die Farbprobe Oel I (turbiniert) hat im Gegensatz zu Ulzers Behauptungen befriedigende Resultate ergeben, und zwar war die erhaltene Nuance nur wenig von der des echten Türkischrot-Oeles abweichend.

Merkwürdigerweise ergab die zweite Probe (rohes Oel) trotz desselben Schwefelgehaltes keine intensive Rotfärbung.

Wenn man die erhaltenen Resultate einander gegenüberstellt und theoretische Betrachtungen über die Ursache der Bildung des türkischroten Lacks anstellt, so ist zu ersehen, dass in diesem Prozesse in der Atomverkettung der Naphthensäuren nur durch Behandlung mit Schwefelsäure eine Umwandlung eintritt.

„Herstellung von **Azo-Farbstoffen** aus den Naphthensäuren."

Unter obigem Titel hat A. Ardan in seiner Dissertation (Karlsruhe 1910) eine Abhandlung veröffentlicht, welche sich auf die Umwandlung der Naphthensäuren in die Anilide bezieht. Unter anderem erwähnt er, dass er durch die Nitrierung der Naphthensäureanilide das Nitroanilid und daraus durch Reduktion mit Zinn in saurer Lösung das Amin hergestellt hat, welches als Komponent für seine Azo-Farbstoffe diente.

Ich habe gleichfalls Versuche zur Herstellung eines Farbstoffes aus reinen Naphthensäuren vorgenommen. Aus 50 g Undecanaphthensäure stellte ich mit Phosphorpentachlorid das entsprechende Chlorid dar, welches von Phosphoroxychlorid durch fraktionierte Destillation befreit wurde.

Aus dem Chlorid wurde durch Behandlung mit überschüssigem Anilin das Anilid erhalten, welches wie fast alle Naphthensäurederivate eine amorphe Masse von gelbroter Farbe darstellte.

Trotz sorgfältiger Bemühungen habe ich das Anilin nicht vollständig entfernen können. Bemerkenswert ist noch, dass das Anilid, wie auch das Amid sehr lose Verbindungen sind,

---

[44] Ich spreche Herrn Dr. Brass an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

welche sie schon bei gewöhnlicher Temperatur in ihre Komponenten zerfallen. Auf diese Eigenschaft der genannten Verbindungen sei besonders hingewiesen.

Zur Ueberführung von 50 g Substanz in das Nitroanilid wurden 33 g Salpetersäure (1,36 spez. Gew.) entsprechend 16 g N_2O angewandt. Das so entstandene Produkt wurde in Alkohol gelöst, mit Tierkohle entfärbt; sodann mittelst Zinn und Salzsäure der Reduktion unterworfen. Ich verfuhr weiter genau nach der Vorschrift von Ardan. Das gewonnene Produkt behandelte ich mit Natronlauge und verrieb es nachher mit konz. Salzsäure. Dabei entstand aber kein fester Körper wie bei Ardan, sondern es schied sich ein Oel ab, welches von Naphthensäure herzuleiten war.

Zwei Versuche zur Herstellung von Farbstoffen ergaben mir unbefriedigende Resultate.

5 g getrocknete Sulfanilsäure wurden in einer Lösung von 1,175 g entwässerter Soda in 75 ccm Wasser gelöst und dazu 2,1 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser gefügt. Um die salpetrige Säure freizumachen, wurde verdünnte Salzsäure zugegeben, die 1,25 g reiner Salzsäure entsprach.

Die diazotierte Sulfanilsäure wurde mit der theoretischen Menge des Salzsäureamins der Naphthensäure (8,3 g) — vorausgesetzt, dass das schmierige Oel dieses darstellte — zusammen behandelt.

Im Gegensatz zu dem von Ardan hergestellten Farbstoff entstand eine Färbung, die gelb beim Ansäuren und rot beim Behandeln mit Alkali wird.

Die Farbversuche sowohl für Wolle in saurem als auch für tannierte Baumwolle in neutralem Wasserbade ergaben unbefriedigende Resultate.

Für einen weiteren Versuch wurde die Toluidinparamonosulfosäure als Diazokomponent angewendet.

Zur Diazotierung von 3,5 g Toluidinparamonosulfosäure verwandte ich 2 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser und 2,1 g reine Salzsäure (30 ccm einer 6,8 prozentigen Salzsäure). Die diazotierte Lösung wurde nachher mit 7 g Naphthensäureanilid behandelt, wobei eine braune Färbung entstand. Die Färbversuche für Wolle und tannierte Baumwolle hatten eine tiefere braune Nuance.

Auch dieses Produkt darf nicht als Farbstoff im eigentlichen Sinne des Wortes angesprochen werden.

Des weiteren sei noch erwähnt, dass bei der Bildung sol-

cher Körper immer komplizierte Produkte sich nebenbei bilden durch die Spaltung des sehr labilen Naphthensäureanilids, z. B. in Anilin und Naphthensäure.

Anwendung der Naphthensäuren zur **Seifenfabrikation.**

Die verbreitetste Anwendung könnten, wie schon erwähnt, diese Säuren als Surrogat für Oleinsäure finden. In Russland wird die sogenannte flüssige Desinfektionsseife mit der Bezeichnung „OOO A" aus den gereinigten Naphthensäuren hergestellt.

Braun[45] analysierte eine solche Seife und fand darin bis zu 56,07% reine Naphthensäureseife.

Halwor Breda[46] nahm sogar ein Patent zur Herstellung eines Ersatzmittels für Fettsäuren aus rohen Naphthensäuregemischen.

Kubzis, Chlopin und andere wiesen auf die antiseptische Wirkung dieser Säuren hin und schlugen sie als billiges Ersatzmittel der teuren Karbolsäure vor.

Die von mir erhaltenen Naphthensäurenatron- bezw. -kaliseifen stellten nie ein geeignetes Waschmittel dar, erstens weil der charakteristische Naphthensäuregeruch hartnäckig der Wäsche anhaftete, zweitens weil die so hergestellte Seife nicht fest war. Bessere Resultate erhielt ich, als ich den raffinierten Naphthensäuren bis zu 50% Kokosfett beimischte.

Der Geruch, welcher nun nicht mehr so unangenehm war, wurde mit Hilfe von Naphthensäureester verdeckt.

Aus diesen Betrachtungen kann man ersehen, dass die Naphthensäuren unter geeigneten Bedingungen für die Seifensiederei sich eignen würden. Im Anschluss an die technischen Anwendungen der Naphthensäuren mag noch die Imprägnierung der Eisenbahnschwellen erwähnt sein, welche ebenfalls in Russland mit diesem Material im grossen ausgeführt wird.

---

[45] Seifenfabrikant, 1908, S. 892.
[46] Zentralbl., 1907, I., p. 382.

Lebenslauf.

Ich bin am 24. Mai 1884 in Constantza geboren, woselbst ich die Volksschule und Lyzeum und zwar die Real-Abteilung absolvierte.

Vom Wintersemester 1905/1906 bis jetzt war ich an der Kgl. Technischen Hochschule zu München immatrikuliert. — Meine Diplomprüfung bestand ich „mit Auszeichnung" im Juli 1909. —

Die vorstehende Untersuchung wurde im Jahre 1909 und 1910 im chemisch-technischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München, mit Ausnahme der grossen Ferien 1909, wo ich in der Petroleumraffinerie „Saxoléin" zu Bégles (Frankreich) der Firma Fénaille et Déspaux gearbeitet habe, ausgeführt. —